Chemie.

Uber
Tetra-aryl-divinylen-carbenium-salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigt von der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Hermann Lorenz

aus Messkirch (Baden).

Bonn 1939

Anton Brand, Bonn.

Berichterstatter: Prof. Dr. Walter Dilthey
Prof. Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Herrn Professor Dr. R. Wizinger, meinem hochverehrten Lehrer, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine wertvollen Anregungen und für seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen.

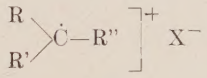
Herrn Professor Dr. W. Dilthey danke ich sehr für die Übernahme des Referats und für das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Theoretischer Teil.

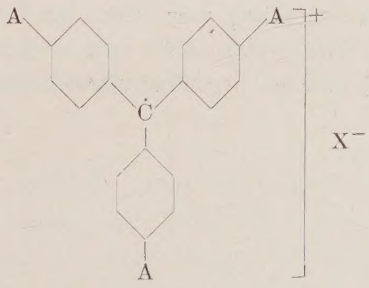
Nach den Anschauungen von Dilthey und Wizinger[1]) teilt man die große Klasse der Carbeniumsalze ein nach der Natur der amphoteren Auxochrome, die mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbunden sind. Amphotere Auxochrome sind Arylgruppen, also die Phenyl-, die Naphtylgruppe usw., sowie auch die Vinylengruppe,

$$-CH{=}CH- \quad \text{bzw.} \quad -\overset{R}{\underset{|}{C}}{=}\overset{R}{\underset{|}{C}}-.$$ [2])

Ersetzt man in der allgemeinen Formel der Carbeniumsalze



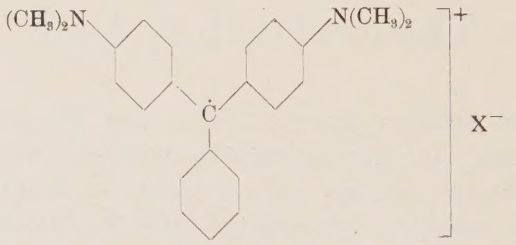
die drei Reste R, R' und R" durch Phenylgruppen mit oder ohne Auxochrome, so erhält man die Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe:



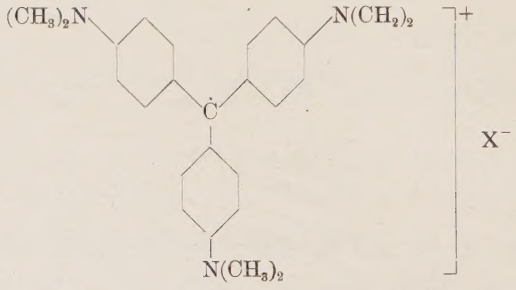
1) S. hierzu R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933, I.

2) R. Wizinger, Org. Farbst. S. 33, ders. Z.ang. 1926, 564
Z.ang. 1929 669.

Hierbei bedeutet A ein H-tom oder ein positivierendes Auxochrom wie z. B. in

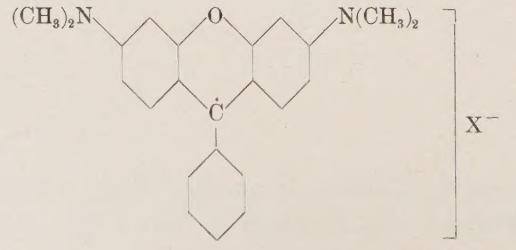


Malachitgrün

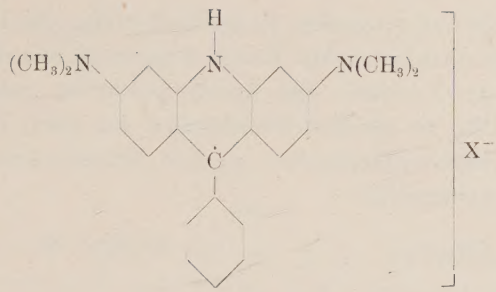


Kristallviolett

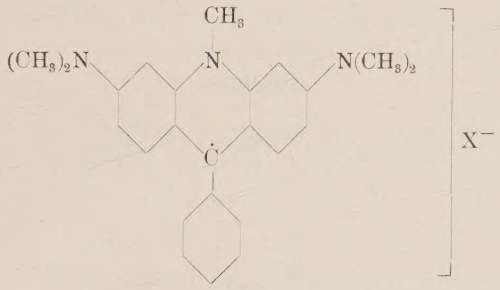
Führen wir nun in o-Stellung zum zentralen C-Atom einen Ringschluß durch -O-, -NH- oder -NR- ein, so kommen wir zu den Phenylxanthen- (I) und zu den Phenylacridinfarbstoffen (II, III), z. B.:



I



II



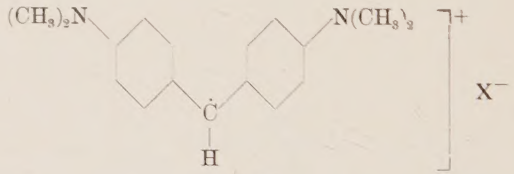
III

In chemischer Hinsicht bewirkt ein derartiger Ringschluß eine große Steigerung der Basizität. Denn während aus Malachitgrünlösung durch Natriumcarbonat sofort die Carbinolbase ausgefällt wird, zeigen sich I (das technisch bedeutungslose Rosamin) und II (Acridinorange R) gegenüber Sodalösung beständig. Noch auffallender als die chemische Wirkung des Ringschlusses ist die optische: durch die -O-Brücke geht die blaustichig-grüne Farbe des Malachitgrüns über in das Blaurot des Rosamins, durch die Einführung von -NH- geht die Farbe sogar zurück bis zum Orangerot des Acridinorange R. Die gleichen Regelmäßigkeiten lassen sich übrigens auch in der großen Klasse der Azeniumsalze feststellen.[3])

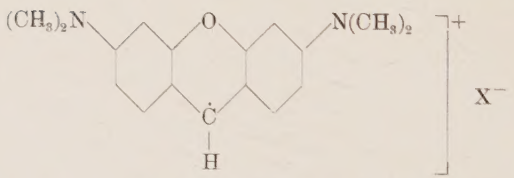
Ersetzen wir in der allgemeinen Formel der Carbeniumsalze nur zwei oder sogar nur einen der Reste durch Phenylgruppen, so kommen wir zu den Diaryl- bzw. zu den Monoarylcarbeniumsalzen.

3) R. Wizinger, Org. Farbst., S. 42.

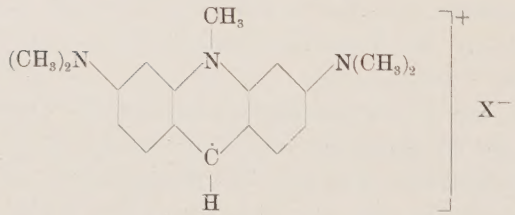
Die Diarylcarbeniumsalze ohne Ringschluß bilden die kleine Gruppe der Diphenylmethanfarbstoffe. Durch Ringschluß mit -O- und -NR- erhalten wir die Xanthen- und Acridinfarbstoffe. Auch hier beobachten wir völlig die gleichen Beziehungen wie beim Übergang von den Triphenylmethanfarbstoffen zu den Phenylxanthen- und den Phenylacridinfarbstoffen:



I tiefblau

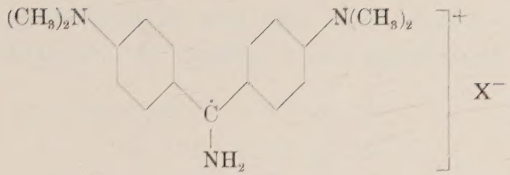


II blaurot (Pyronin G)



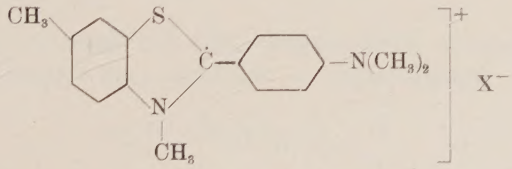
III orange

Verbindung I — das Salz des Michlerschen Hydrols — ist zu alkaliempfindlich, um praktisch als Farbstoff brauchbar zu sein. Dagegen sind die Xanthen- und die Acridinfarbstoffe durchaus hydrolysenbeständig. Zu einigermaßen hydrolysenbeständigen Diphenylmethanfarbstoffen gelangen wir erst bei Anbringung eines dritten positivierenden Auxochroms unmittelbar am zentralen C-Atom wie z. B. im Auramin O:



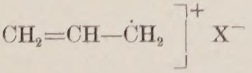
gelb [4])

Monoarylcarbeniumsalze[5]) mit nur einem Auxochrom im Phenylkern sind naturgemäß noch weniger hydrolysenbeständig als die einfachen Diarylcarbeniumsalze. Zu technisch brauchbaren Vertretern gelangt man auch hier nur durch Anbringung von Auxochromen unmittelbar am zentralen C-Atom wie im Thioflavin T:



Die Hydrolysenbeständigkeit dieses Farbstoffs ist noch dadurch erhöht, daß die beiden Auxochrome: Aryl-N(CH_3)- und Aryl-S- zu einem Ringsystem zusammengeschlossen sind.

Denken wir uns in der allgemeinen Formel der Carbeniumsalze die Reste R, R' und R" statt durch Arylgruppen durch Vinylengruppen ersetzt, so gelangen wir zur Klasse der Vinylencarbeniumsalze, deren formal einfachster Vertreter das Monovinylencarbeniumsalz



wäre. Indessen ist in einer solchen Verbindung der Kohlenstoff zu schwach positiviert, man kann daher ionisierte Verbindungen dieser Zusammensetzung nicht fassen. Man kennt aber die entsprechenden nichtionisierten Verbindungen, es sind die Allylhalogenide, z. B.

4) Die Ursache des Farbrückganges durch Einführung der Aminogruppe ist kürzlich aufgeklärt worden (R. Wizinger, Privatmitteilung).

5) Hierzu: R. Wizinger, l. c. XIII, No. 23.

$CH_2=CH-CH_2J$. Führt man aber in die Formel des Grundkörpers zwei Auxochrome ein, so gelangt man zu Verbindungen des Typs

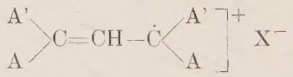
$$A-CH=CH-\dot{C}H-A \;\Big]^{+}\; X^{-}$$

Als Vertreter dieser Monovinylencarbeniumsalze sei hier das salzsaure Salz des Phenylimids des Malondialdehyds angeführt:

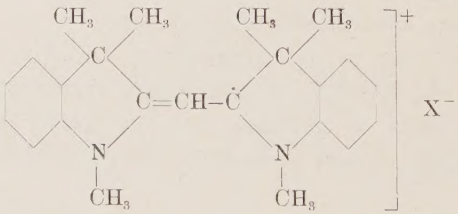
$$C_6H_5-NH-CH=CH-\dot{C}H-NH-C_6H_5 \;\Big]^{+}\; X^{-}$$

$$(A= -NH-C_6H_5)$$

Die Verbindung ist bereits intensiv gelb. Ein Monovinylencarbeniumsalz mit vier Auxochromen, — abgeleitet vom Grundtyp:

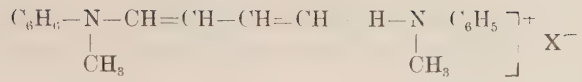


ist das Indoleningelb:

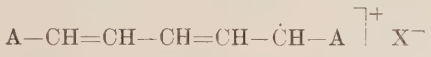


Das unlösliche Phosphorwolframat wird neuerdings wegen seines klaren Tones als Pigmentfarbstoff verwendet. Auxochrome sind hier Aryl-N(CH_3)- und Aryl-C(CH_3)$_2$-. Die Benzolringe sind hierbei Teile der Auxochrome. Dieser Farbstoff, wie auch die andern analogen Verbindungen der Indolenin-, Thiazol- und Oxazol-Reihe, gehört daher nicht zu den Farbstoffen mit Ringschluß im Sinne des Ringschlusses bei Phenylxanthen- und Phenylacridinfarbstoffen.

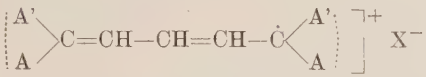
Ein Divinylencarbeniumfarbstoff mit zwei Auxochromen ist der seit längerer Zeit bekannte Rosolscharlach:



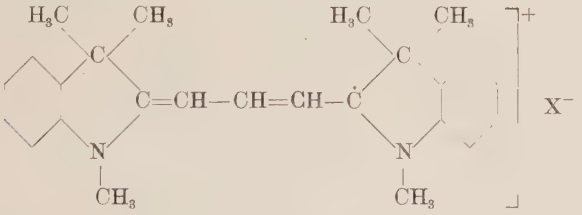
Er leitet sich von folgendem Grundtypus ab:



Ein Farbstoff, der dem allgemeinen Typus

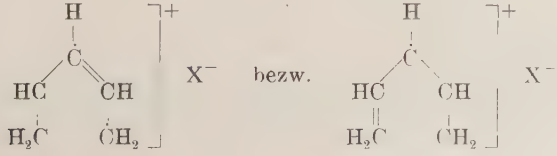


entspricht, ist das wegen seiner leuchtenden Farbe auch färberisch wichtige Astraphloxin:

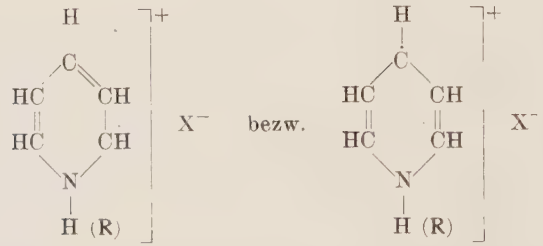


Auch hier sind, wie beim Indoleningelb, die Gruppen Aryl-N(CH_3)- und Aryl-C(CH_3)$_2$- die Auxochrome. Zur gleichen Gruppe wie das Astraphloxin gehören auch das Astraviolett, der Sensibilisator Thiazolpurpur, das Oxazolgelb u. a. m.

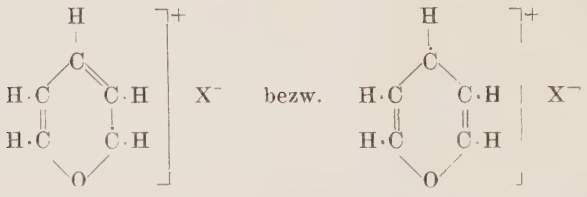
Genau wie bei den Diphenyl- und Triphenyl-Methanfarbstoffen lassen sich bei den Divinylencarbeniumsalzen durch Einfügen einer -O-, -S- oder -NR-Brücke ringgeschlossene Vinylcarbeniumsalze ableiten, bei denen wie bei den Phenylxanthen- und Phenylacaridinfarbstoffen der Carbeniumchromophor einem heterocyklischen Sechsring angehört. So leiten sich von dem hypothetischen Divinylencarbeniumsalz:



durch Einführung der -NH- bzw. -NR-Brücke die Pyridin- bzw. die Pyridiniumsalze ab:

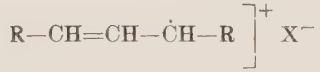


Analog erhält man durch Anbringung der -O-Brücke die Pyryliumsalze:



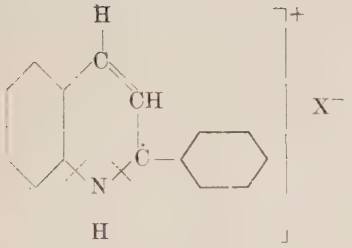
6)

Viele interessante Vinylencarbeniumsalze lassen sich voraussehen, wenn in die allgemeine Formel

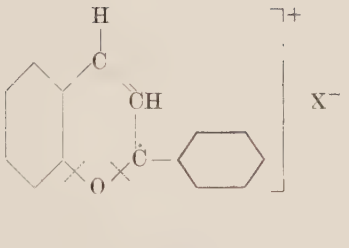


an Stelle der Reste R einmal oder mehrmals Arylreste eingeführt werden, die evtl. auch Auxochrome tragen können. Schließt man nun den Ring zwischen einem Arylrest und der Vinylengruppe, so kommt man zu den Salzen der Chinolinreihe und der Benzopyryliumreihe, z. B.

6) Dieses einfachste Pyryliumsalz ist noch nicht gefaßt worden, wohl aber zahlreiche Derivate mit α- und γ-ständigen Alkyl- oder Arylgruppen.

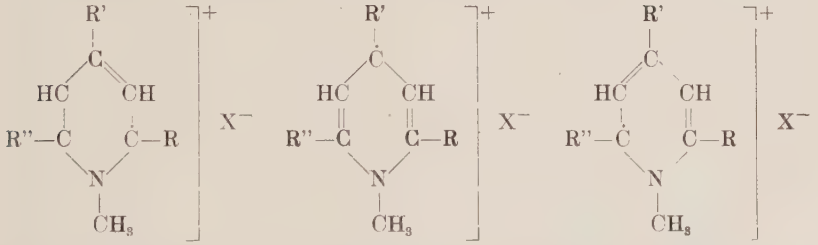


Grundkörper des Flavanilins



Grundkörper der Anthocyanidine.

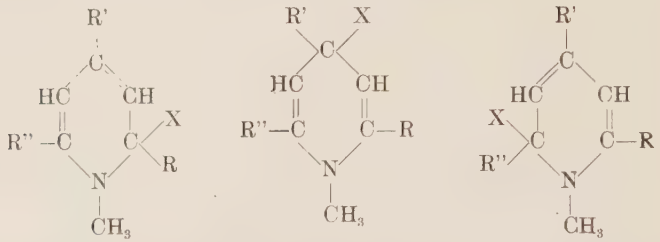
Es sei auch an dieser Stelle nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die Pyridin- und Chinolinsalze keine Ammoniumsalze mit fünfwertigem elektropositivem Stickstoff und daß die Pyryliumsalze keine Oxoniumsalze mit vierwertigem elektropositivem Sauerstoff sind, wie sie heute noch meist formuliert werden, sondern daß alle diese Stoffe zu der großen Gruppe der Carbeniumsalze gehören. Zu der Frage, welche der drei Formeln:



einen Pyridiniumsalz zuzuerteilen ist, sei folgendes bemerkt:

Der starke Punkt am C-Atom soll bedeuten, daß bei Aufhebung der Ionisation der Rest X an das betreffende C-Atom tritt, oder auch umgekehrt, daß das Kation sich ableitet von einer nichtionoiden Verbindung durch Abdissoziieren des Restes X von dem betreffenden C-Atom. Die Aufhebung der Ionisation findet statt, wenn X ein schwach negatives Anion wird, z. B. CH_3^-, HO^-, NC^-, d. h. wenn wir zur Lösung eines Pyridiniumsalzes Methylat, Kalilauge oder Alkalicyanid geben. Der experimentelle Befund zeigt, daß sich X sowohl an die beiden α-Stellungen wie in der γ-Stellung anlagern

kann. Vielfach bilden sich auch Gemische. Folgende drei Arten von nichtionoiden Verbindungen können entstehen:

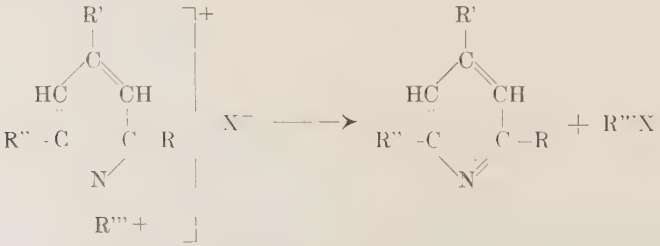


Die nichtionoiden Verbindungen leiten sich also von drei verschiedenen Zuständen des Kations ab. Zur Beschreibung der Reaktionsmöglichkeiten des Pyridiumkations benötigen wir also nicht eine, sondern drei Formeln.[7])

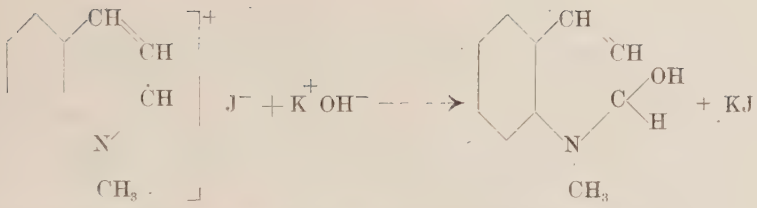
Welche Formel im Einzelfall angewandt werden soll, hängt davon ab, welche Umsetzung beschrieben werden soll. Man benutzt die Formel, von der sich das entstehende nichtionoide Produkt ableitet, z. B. für die Bildung von N-Methyl-α-oxydihydrochinolin aus Chinoliniumsalz und Alkali:

---

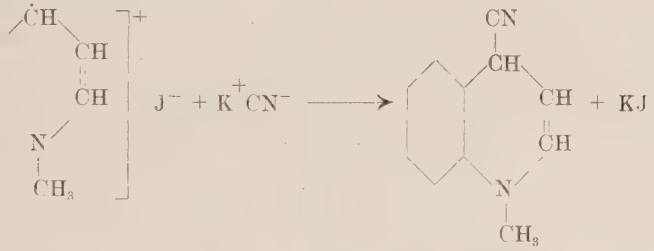
7) Pyridinsalze können auch noch im Sinne folgender Formel reagieren:



Der Zerfall in Pyridin und R'''X findet ausschließlich statt, wenn R''' = H ist. Ist dagegen R''' = Alkyl oder Aryl, so treten mehr die andern Formen des Ions in Reaktion. Auch bei der Abspaltung von R'''X tritt die positive Ladung nicht am N, sondern bei R''' in Wirkung. Da diese vierte Möglichkeit im weiteren Verlauf vorliegender Untersuchung keine Rolle spielt und bei den Pyryliumsalzen ohnehin nicht in Frage kommt, genüge hier dieser kurze Hinweis.



und für die Bildung von N-Methyl-γ-cyanhydrochinolin:



Beim Vergleich analoger Salze muß man auch stets die analogen Formeln des Kations nebeneinanderstellen. Welche von den verschiedenen Möglichkeiten man herausgreift, ist lediglich eine didaktische Frage. Im allgemeinen empfiehlt es sich hierbei, die positive Ladung an dem C-Atom hervorzuheben, an dem die stärkste positive Induktion anzunehmen ist.

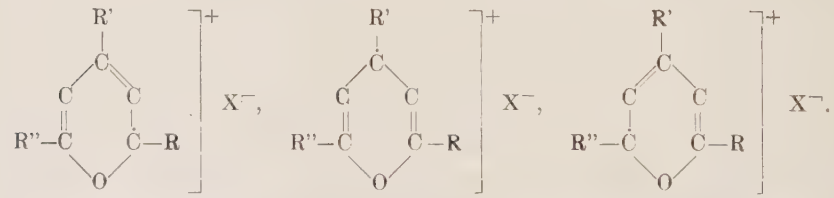
Unsere üblichen chemischen Symbole können nur die gegenseitige Verknüpfung der Atome und die Zahl der gebundenen Äquivalente wiedergeben. Die genauere Verteilung der Elektronen läßt sich mit ihnen nicht ausdrücken. Die Frage nach dieser genauen Elektronenverteilung in einem Pyridiniumion soll hier im einzelnen nicht erörtert werden. Die Anschauungen hierüber sind noch völlig im Fluß.

Es soll dahingestellt bleiben, ob ein dauerndes „Oszillieren" der Bindungen und damit der Ladungen stattfindet, sodaß in der Lösung eines Pyridiniumsalzes die drei Formen des Kations stets in einer durch ein bestimmtes Gleichgewicht festgelegten Menge nebeneinander vorliegen, oder ob sich das Kation hauptsächlich in — durch Valenzstriche nicht formulierbaren — Zwischenzuständen befindet und die Ausbildung der oben wiedergegebenen Formen erst im Au-

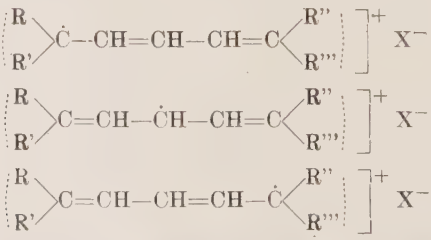
genblick der Anlagerung von X erfolgt. Es sei in diesem Zusammenhang insbesondere hingewiesen auf die außerordentlich interessanten Anschauungen von Fr. Arndt und B. Eistert über die „mesomeren" Zwischenstufen.

Die hier angewandten Formeln greifen diesen elektronentheoretischen Betrachtungen in keiner Weise vor, denn die durch Valenzstriche nicht genau wiedergebbare Verteilung der Ladungsdichte kann nur einen sich von diesen Grundformen entwickelnden Ausgleich darstellen. Das chemische Geschehen aber wird durch die obigen Formeln exakt wiedergegeben.

Analog zu den Pyridiniumsalzen können auch die Pyryliumsalze im Sinne folgender drei Formeln reagieren:



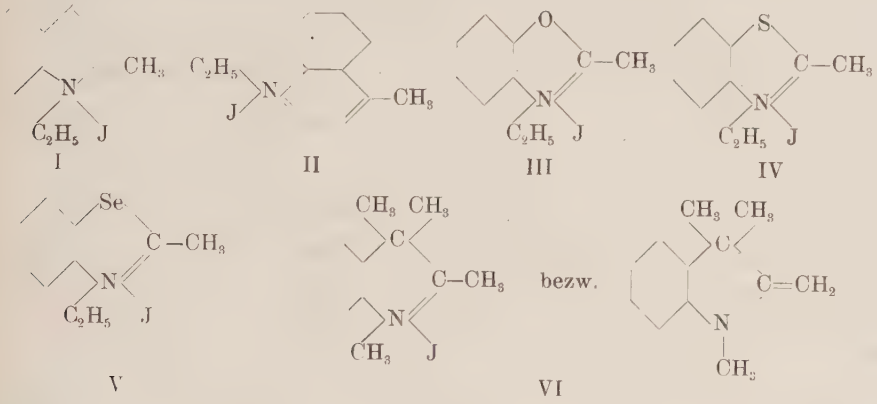
Ganz entsprechend kann auch bei nicht ringgeschlossenen Divinylencarbeniumsalzen die positive Ladung an drei verschiedenen Stellen wirksam werden, entsprechend den Symbolen:



Welche Form hauptsächlich reagiert, hängt auch von der Natur der Reste R, R' usw., von Anion X^- und von den äußeren Bedingungen ab.

Die Auffassung der Pyridiniumsalze sowie der Salze anderer Stickstoffheterozyklen als ringförmige quaternäre Ammoniumsalze hat es mit sich gebracht, daß die Aufmerksamkeit der Chemiker bei

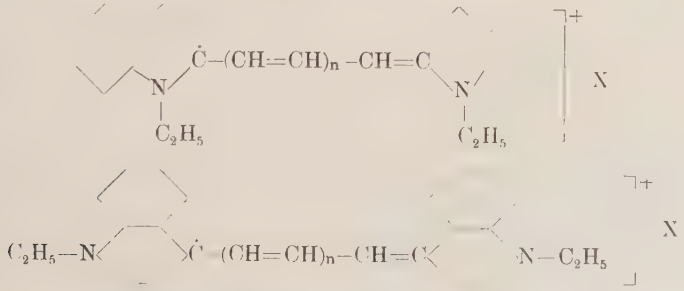
der Synthese von Methinfarbstoffen fast ausschließlich auf „zyklische Ammoniumsalze und Ammoniumbasen" gelenkt wurde, wie in vielen Patentschriften betont wird. Die Reaktionsfähigkeit α- oder γ-ständiger Methylgruppen wurde auf den Einfluß der Doppelbindung am fünfwertigen Ammoniumstickstoff zurückgeführt. Die wichtigsten Ausgangsmaterialien seien — in der alten Schreibweise — angeführt:



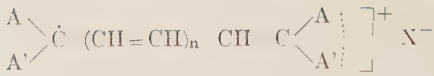
I II III IV

V VI

Die aus I und II entstehenden Polymethine sind Vinylencarbeniumsalze mit zweimaligem Ringschluß durch $-NC_2H_5-$:

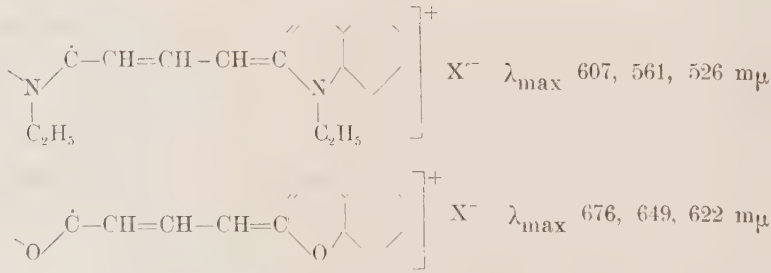


Die Polymethine aus den Verbindungen III—VI dagegen gehören zu den Vinylencarbeniumsalzen mit vier Auxochromen, bei denen je zwei Auxochrome ringförmig verknüpft sind. Sie besitzen den allgemeinen Typus (vgl. S. 10/11):



Diese Gruppen der Vinylencarbeniumsalze sind etwa seit 1920 sehr eifrig bearbeitet worden, da zahlreiche dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren für die photographische Platte wertvoll geworden sind. Bis jetzt kennt man Farbstoffe mit n=0,1,2,3,4 und neuerdings sogar mit n = 5. Ein Vertreter dieser von W. Dieterle und O. Riester entdeckten Gruppe der Undekamethine (= Hexavinylencarbeniumsalze) ist der Sensibilisator der Ultrarotplatte 1050 der Agfa.[8])

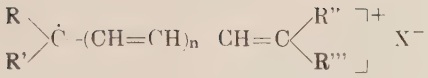
Vinylencarbeniumsalze mit zweimaligem Ringschluß durch -o-, die sogenannten Pyrylocyanine, sind in den letzten Jahren von R. Wizinger mit O. Riester und W. Stevens[9]) synthetisiert worden. Diese Pyrylocyanine absorbieren bei wesentlich längeren Wellen als die analogen Farbstoffe der Pyridin- und Chinolinreihe; sie sind aber wesentlich weniger hydrolysenbeständig als diese. Hier seien z. B. angeführt:



Trotz der intensiven Bearbeitung der eben angeführten Gruppen ist das Gebiet der Vinylencarbeniumsalze im Ganzen recht lückenhaft bearbeitet. Wenn man, von der allgemeinen Vinylencarbeniumsalzformel

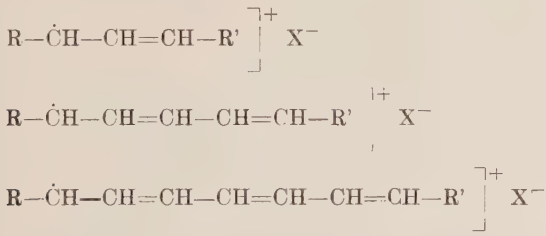
8) W. Dieterle u. O. Riester. Veröffentlichungen des wissenschaftl. Zentrallaboratoriums der Agfa, Band V, 219 (1937).

9) O. Riester, Diss. Bonn 1937, W. Stevens, Diss. Bonn 1938. R. Wizinger, Vortrag gehalten auf der nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Februar 1936.



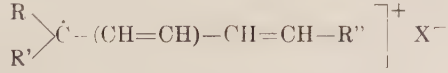
ausgehend, nur die nächstliegenden Möglichkeiten entwirft, so sieht man sofort, daß hier noch zahlreiche Farbsalztypen zu synthetisieren sind. Die Natur der Reste R,R' usw. kann ja innerhalb weitester Grenzen schwanken, wenn nur ihre Gesamtwirkung hinreichend positivierend ist. Für färberische Zwecke werden nur die Vertreter in Frage kommen, die gut hydrolysenecht sind.

Setzen wir z. B. in obiger Formel für R und R" Arylreste mit oder ohne Auxochrome, für R, und R"' H, so erhalten wir bei n = 0, 1 oder 2 folgende Typen:



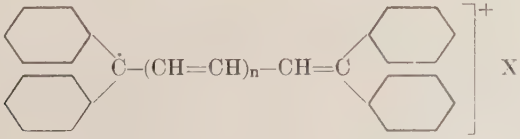
Dabei sind zahlreiche Varianten möglich je nach der Art der Arylreste und nach der Art der Auxochrome.

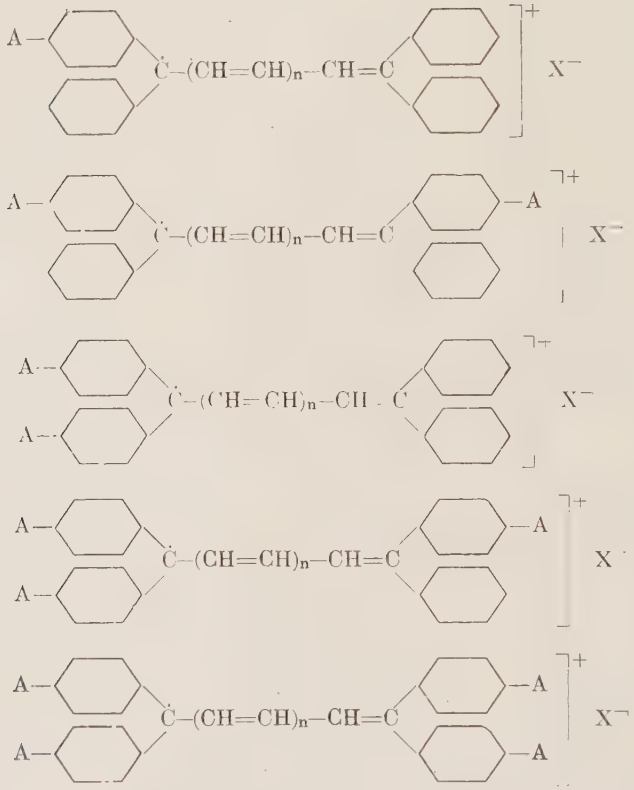
Mit drei Arylresten ergeben sich zahlreiche Gruppen, die der allgemeinen Formel



entsprechen.

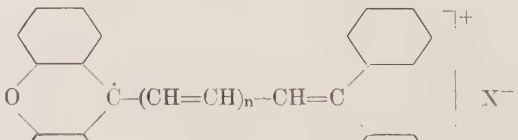
Etwas eingehender seien die Möglichkeiten in der Reihe der Tetraaryl-vinylencarbeniumsalze dargestellt:

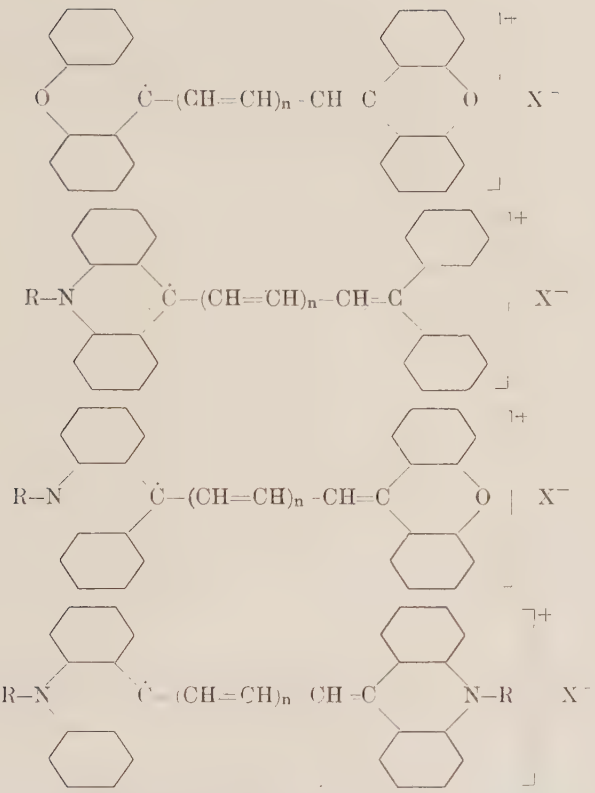




A: Auxochrom (sind die Auxochrome verschieden, so ist die Zahl der Möglichkeiten noch größer).

Lassen wir zwischen zwei benachbarten Phenylkernen noch einen Ringschluß durch -O- oder -NR- eintreten, so kommen wir zu Farbsalztypen folgender Art:





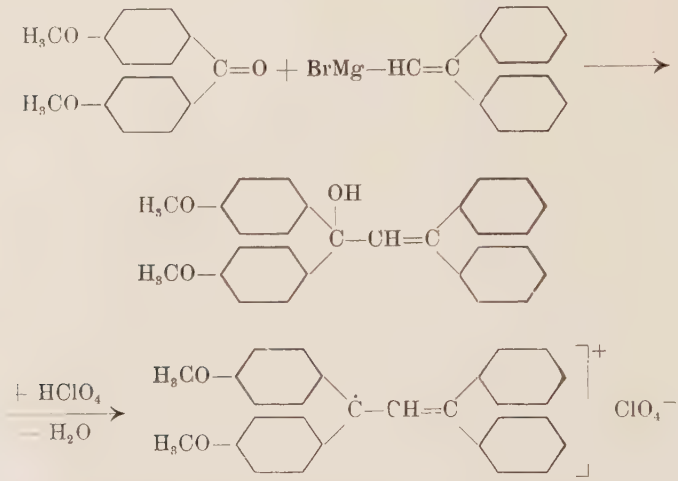
Von jedem Grundtyp lassen sich zahlreiche Varianten mit einem oder mehreren Auxochromen denken; auf die Möglichkeit des Ringschlusses mit -S- und schließlich noch andern Gruppen sei nur hingewiesen. Von allen diesen Möglichkeiten sind bis jetzt nur ganz wenige Vertreter aufgebaut.

Tetraaryl-monovinylen-carbeniumsalze wurden von K. Ziegler[10]) und von G. Renckhoff[11]) synthetisiert.

Ziegler gewann einige Monovinylencarbeniumsalze dadurch, daß er Diphenylvinylmagnesiumbromid auf Dianisylketon, o,p,p'-Trimethoxybenzophenon und Xanthon einwirken ließ und aus dem hierbei

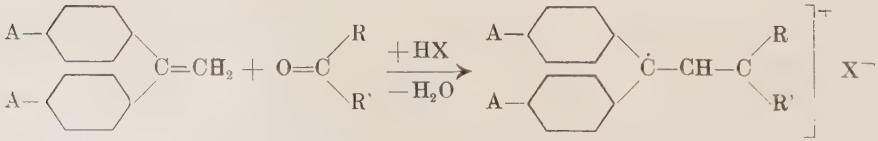
10) Ber. 55, 2257; Ann. 434, 34.
11) Dissert. Bonn 1937.

entstandenen Allylalkoholen durch Zugabe von Überchlorsäure die Perchlorate darstellte. Der Umsatz mit Dianisylketon z. B. verläuft nach folgendem Formelbild:



Nach der Ziegler'schen Methode können nur relativ wenige Monovinylencarbeniumsalze erhalten werden, da sich andere Diarylvinylbromide schlecht grignardieren lassen.

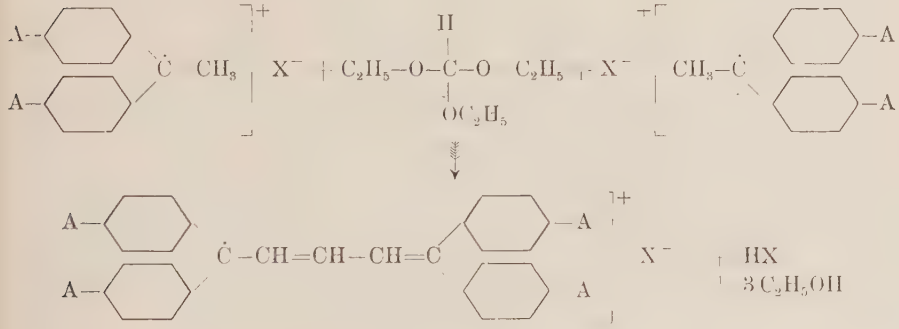
Eine große Anzahl analog aufgebauter Verbindungen konnte dagegen Renckhoff gewinnen. Renckhoff kondensierte einseitig positivierte Äthylene mit aromatischen Aldehyden und Ketonen und erhielt so Tri- und Tetraarylvinylencarbeniumsalze:



A: H oder Auxochrom
R: Arylrest
R': H oder Arylrest

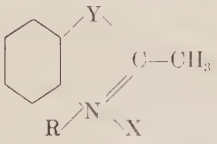
Meine Aufgabe war es nun, die nächsthöheren Vinylenhomologen, die Tetraaryldivinylcarbeniumsalze, zu untersuchen. Bis jetzt war die ganze Farbstoffklasse noch völlig unbekannt, nur wenige Vertreter wurden von R. Wizinger und A. Bellefontaine[12]) in Vorversuchen schon beobachtet. Die systematische Untersuchung stand aber noch aus. Die Synthese der Tetraaryldivinylcarbeniumsalze ist prinzipiell nach zwei Methoden möglich:

Symetrische Farbsalze lassen sich gewinnen durch Kondensation von zwei Mol Diarylmethylcarbeniumsalz (= Additionprodukt von Säure an einseitig positivierte Äthylene) mit einem Mol Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid:



A: H oder Auxochrom

W. Koenig[13]) verdanken wir das Verfahren zur Darstellung von „Trimethinen" d. h. Divinylencarbeniumsalzen mit Hilfe von Orthoameisensäureester. Die Koenig'sche Methode wurde ursprünglich angewandt auf sog. zyklische Ammoniumsalze der allgemeinen Formel

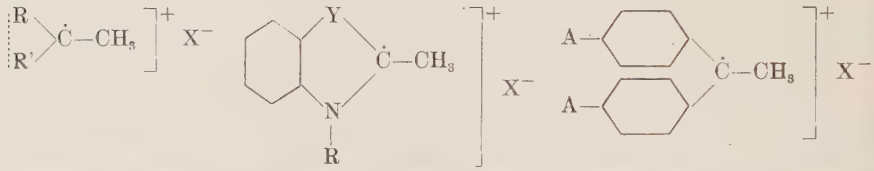


(Y = CH=CH–, –O–, –S–, –Se–, $C(CH_3)_2$)

12) Privatmitteilung.

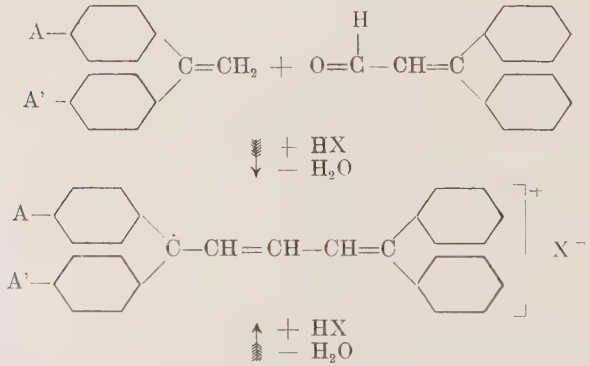
13) Ber. 55, 3293 (1922).

Man war der Ansicht, daß die vom Ammoniumstickstoff ausgehende Doppelbindung die CH_3-Gruppe reaktionsfähig mache. Nach R. Wizinger wird die Reaktionsfähigkeit der CH_3-Gruppe jedoch hervorgerufen durch die Nachbarschaft des positiv ionoiden C-Atoms und diese Reaktionsfähigkeit ist daher in allen Methylcarbeniumsalzen vorhanden, gleichgültig ob diese heterozyklische Systeme sind oder nicht.[14]) Die obigen „zyklischen Ammoniumsalze" sind nur — allerdings sehr wichtige — Sondertypen der Methylcarbeniumsalze:

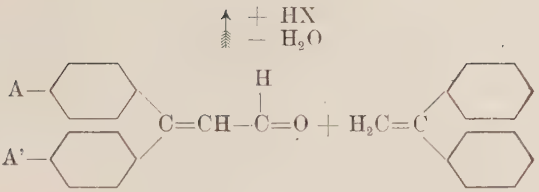


allgemeine Formel sog. zyklisches Ammoniumsalz Diaryl-methyl-carbeniumsalz.

Für die Darstellung unsymetrischer Tetraaryldivinylencarbeniumsalze ist die Koenig'sche Methode nicht geeignet. Wohl aber können diese Farbsalze gewonnen werden durch Kondensation von Diarylacroleinen mit Diaryläthylenen, wobei für die Darstellung jedes unsymmetrischen Salzes zwei Wege offenstehen, z. B.



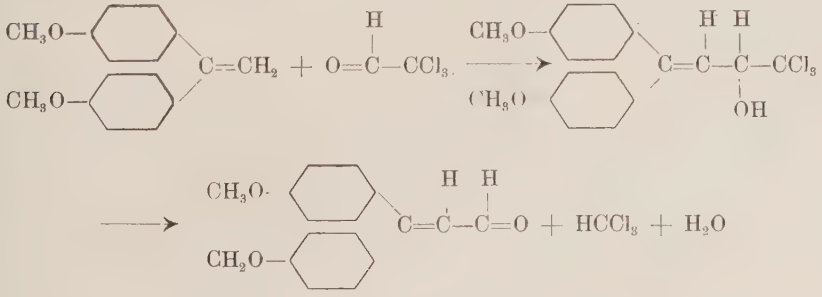
14) R. Wizinger. Niedergelegt in Patentanmeldung vom Nov. 1930.



A: Auxochrom
A': H oder Auxochrom

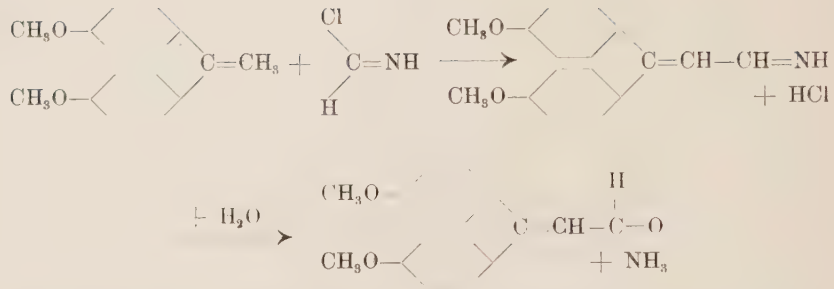
Natürlich kann man durch Kondensation von Diarylacroleinen mit Diaryläthylenen auch symetrische Tetraaryldivinylcarbeniumsalze darstellen, so daß für jedes beliebige Farbsalz dieser Gruppe zwei Methoden zur Verfügung stehen.

Bis vor kurzer Zeit waren die Diarylacroleine noch gänzlich unbekannt. Schon vor mehreren Jahren hatte H. Corr[15]) versucht, Dianisylacrolein zu synthetisieren. Corr kondensierte Chloral mit Dianisyläthylen in konzentrierter Schwefelsäure und spaltete das entstandene Produkt:



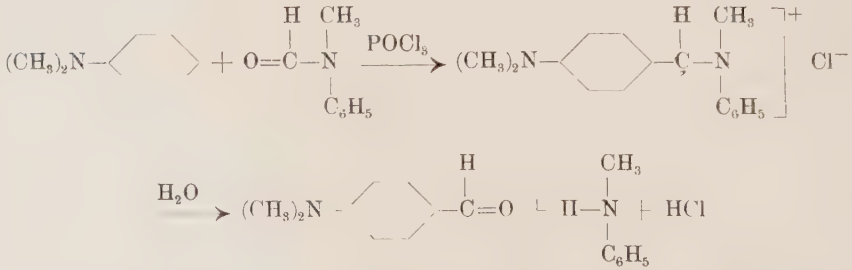
Allerdings konnte auf diesem Wege kein reines oder auch nur für Kondensationszwecke brauchbares Acrolein erhalten werden, wohl aber durch Übertragung der Aldehydsynthese nach Gattermann — Koch auf Dianisyläthylen. Das Äthylen wurde mit Zinkcyanid und Chlorwasserstoff behandelt, es bildete sich das Imid des Dianisylacroleins, das durch Wasser zum Aldehyd hydrolysiert wurde:

15) Diss. Bonn 1932.



Der von Corr erhaltene Aldehyd war nicht ganz rein. Er wurde charakterisiert durch sein Nitrophenylhydrazon (Schmpkt. 124°). Auch beobachtete Corr in Lösung ein Tetraanisyldivinylencarbeniumsalz, das er erhielt durch Kondensation von Dianisylacrolein mit Dianisyläthylen in Eisessig bei Gegenwart von wenig Überchlorsäure.

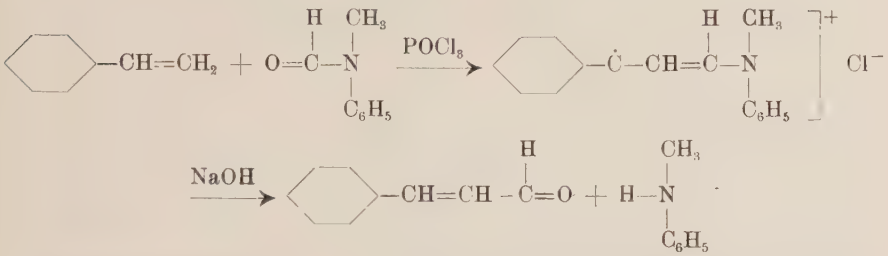
Wizinger und Bellefontaine übertrugen dann[16]) die Methode von Vilsmeier[17]), die bislang nur für die Gewinnung aromatischer Aldehyde angewandt wurde, auf Diaryläthylene. Am Beispiel des Dimethylaminobenzaldehyds sei hier die Methode von Vilsmeier kurz erläutert:



Durch Übertritt von A. Bellefontaine in das I.G.-Werk Uerdingen waren die Versuche abgebrochen worden, sie wurden aber dort von von M. Coenen wieder aufgenommen. Coenen übertrug die Methode auf eine Reihe neuartiger Äthylene, vor allem auf solche der Indol-

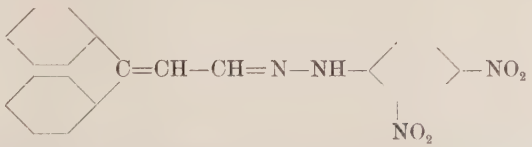
16) R. Wizinger und A. Bellefontaine, Privatmitteilung.
17) Ber. 60, 121 (1927).

reihe und auf Styrole. Er gibt in der Patentschrift[18]) ein Verfahren an zur Gewinnung von Zimtaldehyd aus Styrol:



Die Patentschrift erwähnt auch die Diaryläthylene, doch werden für die meisten keine genauen Arbeitsvorschriften gegeben. Ich mußte daher zunächst die Darstellungsmethoden der Diarylacroleine genauer ausarbeiten. Dabei mochte ich folgende Erfahrungen:

Diphenylacrolein kann mit einer Ausbeute von 49% d. Th. gewonnen werden nach den Angaben, die in der Patentschrift gegeben werden. Zum Gelingen des Versuchs ist es jedoch nötig, eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen wie langes Rühren bei der Kondensation und sorgfältige Aufarbeitung genau zu beachten, bezüglich deren auf den experimentellen Teil verwiesen sei. Das Diphenylacrolein geht bei 205—210°/14 mm als hellgelbes Öl über. Obwohl es nach einiger Zeit erstarrt, ist das Produkt nicht ganz rein. Versuche, über die Bisulfitadditionsverbindung das Acroalein zu reinigen, hatten keinen nennenswerten Erfolg. Für Kondensationszwecke ist das erhaltene Diphenylacrolein gut brauchbar. Sehr leicht kann man das Dinitrophenylhydrazon des Diphenylacroleins,

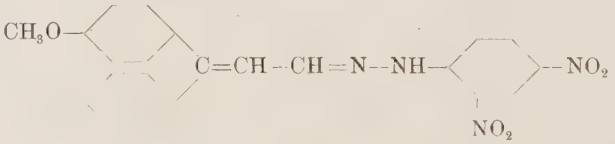


erhalten durch kurzes Erhitzen des Acroleins mit Dinitrophenylhydrazin in Methanol bei Gegenwart von wenigen Tropfen Eisessig.

18) Pat.Anm. I 58352 IV cl 120 (I. G. Erfinder: R. Wizinger, A. Bellefontaine, M. Coenen).

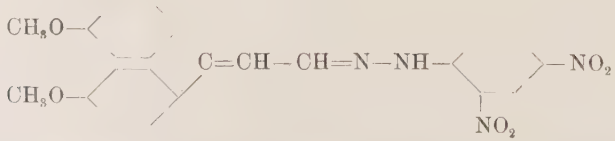
Das Dinitrophenylhydrazon bildet feine, hellrote Nädelchen vom Schmpkt. 195—196°.

Beim Anisylphenylacrolein trug längeres Rühren nicht zur Erhöhung der Ausbeute bei. Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, verläuft die Gewinnung dieses Acroleins ebenso wie die von Diphenylacrolein. Eine Vacuumdestillation bewirkt hier keine Reinigung des erhaltenen Rohprodukts, da infolge der hohen Temperatur Verharzung eintritt. Durch Darstellung des Dinitrophenylhydrazons wurde eine Ausbeute von 61% an reinem Anisylacrolein festgestellt. Das Dinitrophenylhydrazon



bildet feine, rote Nädelchen vom Schmpkt. 228—229°.

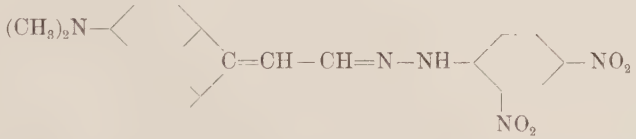
Auch das Dianisylacrolein konnte in ganz reiner Form nicht erhalten werden. Zwar erstarrt das Rohprodukt, jedoch werden von ihm noch etwa 10% Verunreinigungen festgehalten, wie durch Darstellung des Dinitrophenylhydrazons bewiesen werden konnte. Die Ausbeute an Dianisylacrolein beträgt nach der im experimentellen Teil gegebenen Vorschrift rd. 47%. Die in der Patentschrift angegebene Behandlung des Rückstandes der Wasserdampfdestillation mit konzentrierter Salzsäure führt auch zu keinem reineren Produkt. Zur Gewinnung des Dinitrophenylhydrazons



werden Acrolein und Dinitrophenylhydrazin in Methanol erhitzt bei Gegenwart von wenig Eisessig. Das Dinitrophenylhydrazon bildet kleine, dunkelrote Säulchen vom Schmpt. 206—207°.

Das Dimethylaminodiphenylacrolein

konnte in reiner, kristallisierter Form erhalten werden. Es bildet gelbe Blättchen, die bei 141—142° schmelzen. Allerdings war die Ausbeute an reinem Acrolein nie größer als 20% d. Th. Es bilden sich nämlich bei der Kondensation in Phosphoroxychlorid in großer Menge dunkel gefärbte Nebenprodukte, die nur durch mehrmaliges Umkristallisieren entfernt werden können. Die in der Patentschrift erwähnte Behandlung des alkalischen Reaktionsgemischs mit einer Mischung von Alkohol und Natronlauge bewirkte keine Verbesserung der Ausbeute und des Reinheitsgrads des Rohprodukts. Das Dinitrophenylhydrazon

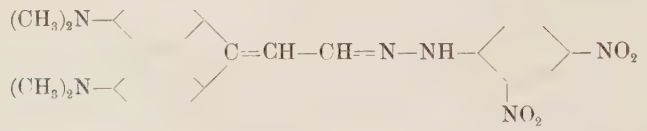


wurde erhalten durch Erhitzen von Acrolein und Dinitrophenylhydrazin in Methanol und wenig Eisessig. Es bildet ganz feine, bräunlich-rote Nädelchen vom Schmpt. 217—218°.

Auch das Tetramethyldiaminodiphenylacrolein

konnte nur in ganz geringer Ausbeute (5% d. Th.) nach der Vilsmeier'schen Methode erhalten werden. Infolge des großen Überschusses an Phosphoroxychlorid, mit dem immer bei der Kondensation mit Formylmethylanilin gearbeitet wird, bilden sich harzartige, dunkle Verunreinigungen, die das Acrolein immer begleiten und kaum zu

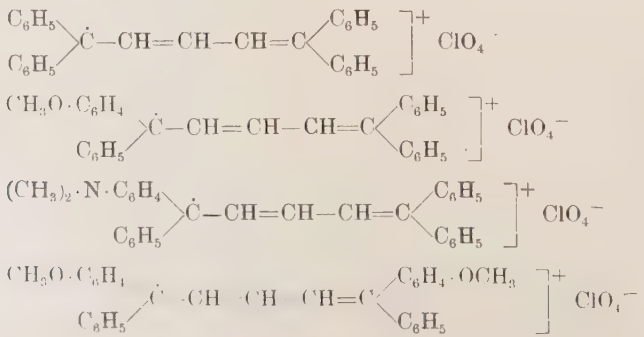
entfernen sind. Nur durch öfteres Umkristallisieren, das einen großen Substanzverlust bedingt. konnte schließlich das reine Acrolein erhalten werden in Form gelber Nädelchen, die bei 171—172° schmelzen. Das reine Acrolein liefert leicht das Dinitrophenylhydrazon

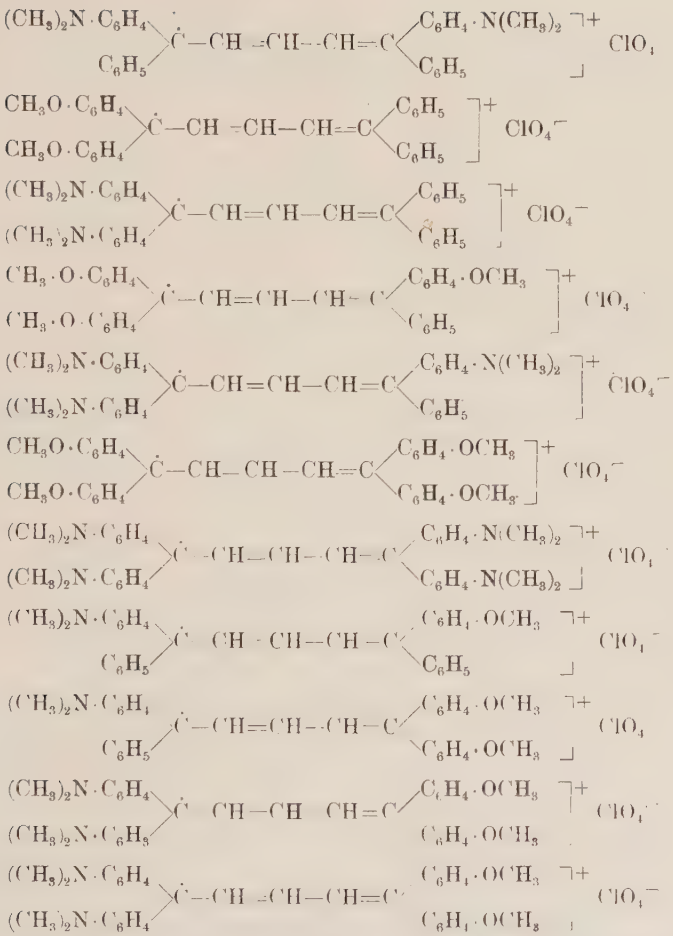


durch Erwärmen mit Dinitrophenylhydrazin in Methanol. Das Dinitrophenylhydrazon bildet feine, braunrote, verfilzte Nädelchen vom Schmpt. 256—257°.

Es hat sich also bei der Darstellung der Diarylacroleine vor allem gezeigt, daß die Vilsmeier'sche Methode für die Darstellung gut brauchbar ist bei Äthylenen, die keine Dimethylaminogruppen enthalten, daß die Methode aber schlechte Resultate liefert, sobald man Acroleine aus Äthylenen mit Dimethylaminogruppen darstellen will. So wünschenswert aber die Ausarbeitung besserer Verfahren zur Reindarstellung der Diarylacroleine waren, so unterblieben doch weitere Versuche, da der Hauptzweck dieser Arbeit die Synthese der Tetraaryldivinylencarbeniumsalze war.

Nachdem nun alle Acroleine vorlagen, war die Möglichkeit gegeben, alle Divinylencarbeniumsalze mit Methoxy- und Dimethylaminogruppen darzustellen. Folgende Farbsalze waren denkbar:



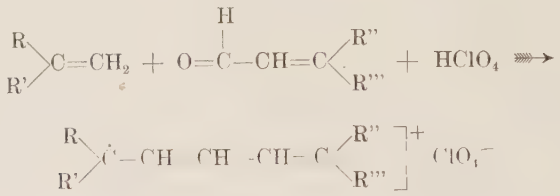


Nach den Erfahrungen bei der Darstellung der Monovinylencarbeniumsalze[19]) war Unbeständigkeit der schwach positivierten Vertreter zu erwarten.

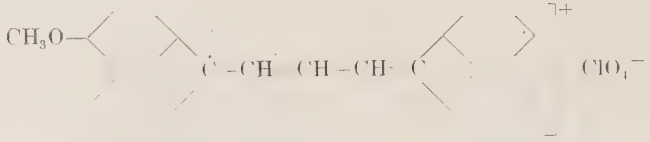
Tatsächlich gelang es, alle vorauszusehenden Farbsalze bzw. bei den schwach positivierten Verbindungen deren Säureabspaltungsprodukte zu fassen durch Kondensation der Acroleine mit den Äthy-

19) G. Renckhoff, Diss. S. 19 und 31.

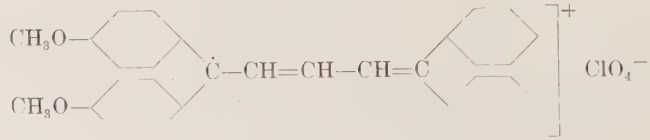
lenen in Eisessig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und nachfolgendes Zugeben von Eisessig — Essigsäureanhydrid — Überchlorsäure entsprechend dem allgemeinen Schema:



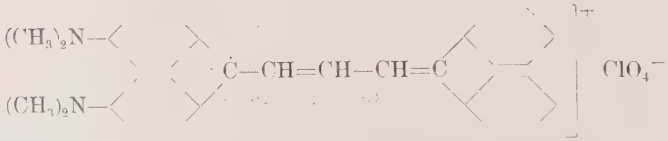
Von den unsymetrischen Farbsalzen konnten folgende auf zwei Wegen erhalten werden:

II 

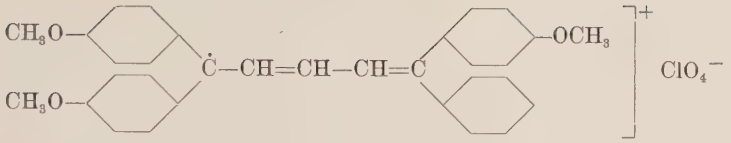
1) aus Diphenylacrolein + Anisylphenyläthylen
2) aus Anisylphenylacrolein + Diphenyläthylen

VI 

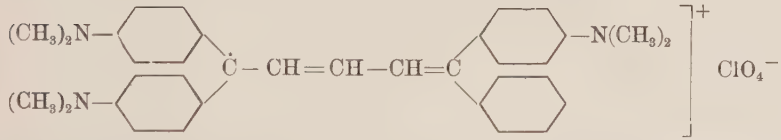
1) aus Diphenylacrolein + Dianisyläthylen
2) aus Dianisylacrolein + Diphenyläthylen

VII 

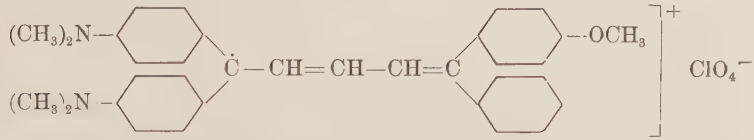
1) aus Diphenylacrolein + Tetramethyldiaminodiphenyläthylen
2) aus Tetramethyldiaminodiphenylacrolein + Diphenyläthylen

VIII 

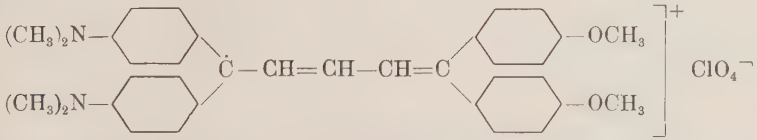
1) aus Anisylphenylacrolein + Dianisyläthylen
2) aus Dianisylacrolein + Anisylphenyläthylen

IX 

1) aus Dimethylaminodiphenylacrolein + Tetramethyldiaminodiphenyläthylen
2) aus Tetramethyldiaminodiphenylacrolein + Dimethylaminodiphenyläthylen

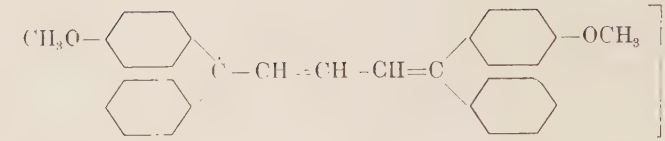
XIV 

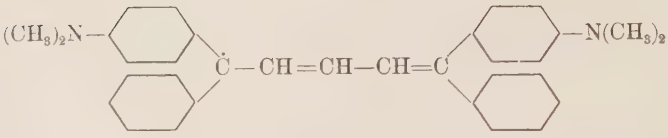
1) aus Anisylphenylacrolein + Tetramethyldiaminodiphenyläthylen
2) aus Tetramethyldiaminodiphenylacrolein + Anisylphenyläthylen

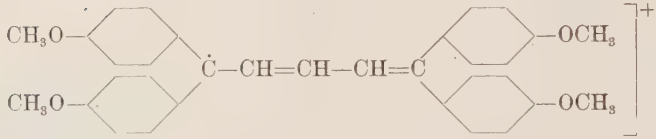
XV 

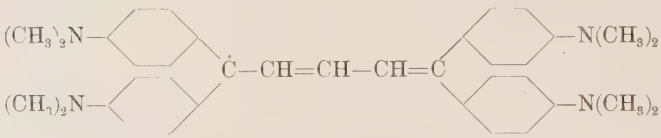
1) aus Dianisylacrolein + Tetramethyldiaminodiphenyläthylen
2) aus Tetramethyldiaminodiphenylacrolein + Dianisyläthylen

Einmal durch Kondensation von zwei Mol Äthylen mit Orthoameisensäureester, sowie auch durch Kondensation von Acrolein mit Äthylen konnten folgende, symetrisch gebauten Farbsalze gewonnen werden:

IV 

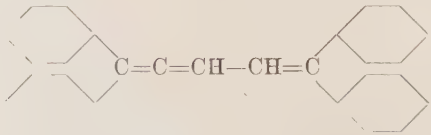
V 

X 

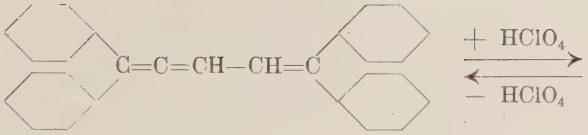
XI 

Die ganz schwach positivierten Farbsalze I und II konnten nicht in fester Form gefaßt werden, da sie sehr leicht Säure abspalten und in farblose Verbindungen übergehen.

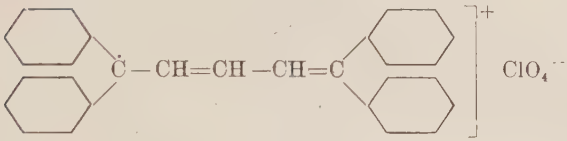
Aus Farbsalz I entsteht eine weiße, mikrokristalline Substanz vom Schmpkt. 220—221°, die ihren Eigenschaften nach zweifellos folgendes Allen ist:



Wenn man zu einer Lösung der Verbindung in Eisessig einen Tropfen Überchlorsäure gibt, erhält man die blaue Farbe des Carbeniumsalzes, die man auch beobachtet, wenn man zu der Kondensationslösung von Acrolein und Äthylen in Eisessig und Essigsäureanhydrid Überchlorsäure gibt. Auf Zugabe von Wasser oder Pyridin zu der Carbeniumsalzlösung verschwindet die Farbe wieder:

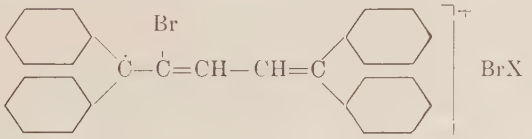


farblos



tief blau

Mit Bromdampf färbt sich die feste Substanz blaugrün, in konz. Schwefelsäure löst sie sich intensiv grün. Die Färbung mit Brom ist vielleicht zurückzuführen auf die Bildung eines Farbsalzes

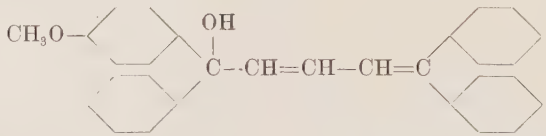


Die Farbreaktion mit Schwefelsäure dürfte dem Entstehen mehrsäuriger Salze zuzuschreiben sein. Eine Entscheidung kann aber erst nach Isolierung der betreffenden Farbsalze gefällt wrden. Auf jeden Fall sind diese Farbreaktionen für Polyarylallene und die entsprechenden Carbinole charakteristisch. In der mehrfach angeführten Arbeit von G. Renckhoff sind analoge Beobachtungen in größerer Zahl niedergelegt.

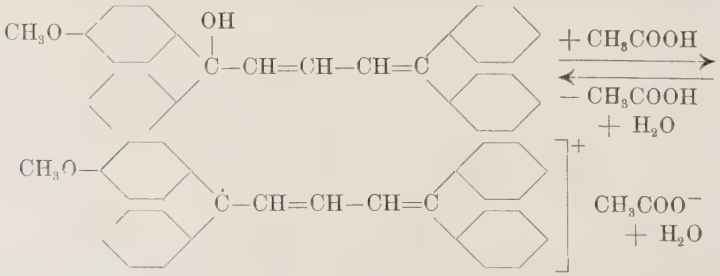
Die Analysenergebnisse sind zwar nicht befriedigend, doch kann trotzdem kein Zweifel bestehen, daß das erhaltene Produkt das angegebene Allen ist. Es ist nur mit einer schwer zu entfernenden Verunreinigung behaftet, deren Bildung auf die Anwendung des Gemisches von Eisessig — Essigsäureanhydrid — Überchlorsäure zurückzuführen ist. Genau die gleiche Beobachtung war nämlich bei der Kondensation von Diaryläthylenen mit Benzaldehyd und seinen

Derivaten gemacht worden[20]). Wahrscheinlich könnte durch Abänderung der Kondensationsbedingungen ein völlig reines Allen gefaßt werden, doch soll die eingehende Untersuchung der Allene von anderer Seite erfolgen. Der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung war die Synthese der Farbsalze und die Ermittlung der hier geltenden Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe.

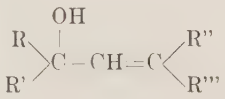
Auch das Farbsalz II konnte als solches nicht gefaßt werden. Zwar erhält man ein dunkelrot-glänzendes Produkt, wenn man zu der Kondensationslösung von Acrolein und Äthylen in Eisessig Überchlorsäure zugibt und darauf mit Äther versetzt, aber es gelingt nicht, diese Verbindung durch Umkristallisieren zu reinigen. Es ist aber auch nicht möglich wie bei Farbsalz I, aus der Lösung ein Allen zu isolieren. Man erhält vielmehr ein blaßrotes, amorphes Pulver vom Schmpkt. 91/92°, das allem Anschein nach das nicht ganz reine Carbinol (II)



darstellt.[21]). Die Verbindung löst sich schon in Eisessig mit blaugrüner Farbe, die auf Zugabe von Wasser oder Pyridin wieder verschwindet:



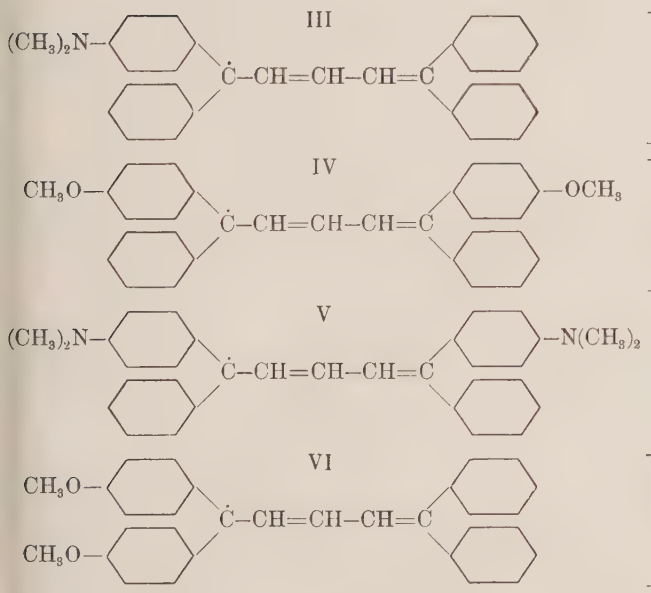
20) G. Renckhoff, Diss. S. 10. — Das Gleiche gilt für manche der weiter unten beschriebenen Farbsalze.

21) Auch die Carbinole  zeigen wenig Neigung zum Kristallisieren.

Beim Überblasen der festen Substanz mit Bromdampf oder beim Versetzen einer Chloroformlösung der Substanz mit wenig Brom nimmt die Verbindung eine blaugrüne Farbe an. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelbstichig-grüner Farbe.

Über die Eigenschaften der gefaßten Farbsalze unterrichtet nachfolgende Zusammenstellung. Es bedeutet:

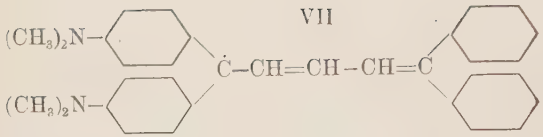
I.: Aussehen der festen Substanz .
II.: Schmelzpunkt.
III.: Farbe der Lösung in Eisessig.
IV.: Farbe der Lösung in Pyridin.
V.: Absorptionsmaximum.



22) Die Numerierung der Farben erfolgte nach einem 24teiligen Farbenkreis nach Ostwald. In diesem Farbenkreis hat reines Gelb Nr. 2, das komplementäre reine Blau Nr. 14.

23) Für die Ausmessung der Absorptionsmaxima bin ich Herrn Prof. Dr. Th. Dreisch vom physikalischen Institut der Universität Bonn sehr zu Dank verpflichtet.

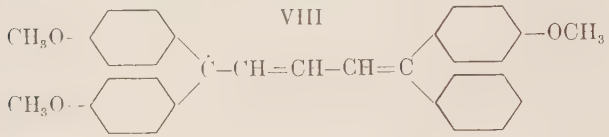
VII



ClO_4^-

I: grünschimm. N
II: 167—168° cher
III: blau (No. 14)
IV: blau
V: 824 mμ

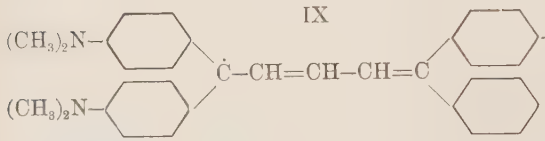
VIII



ClO_4^-

I: grünlichschw. Pulver
II: 155—156° (Zers.
III: graugrün (No. 18—19)
IV: hellbraun (Zers.

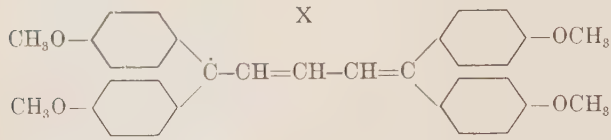
IX



ClO_5^-

I: messinggl. Kr.
II: 176—177°
III: bl.-v. (No. 13—14
IV: blau
V: 860 mμ

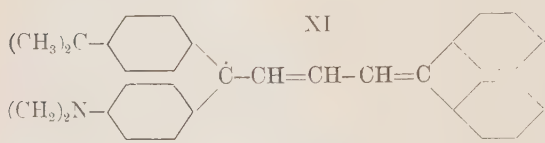
X



ClO_4^-

I: kupfergl. Näd.
II: 172—173°
III: graugr. (17—1
IV: farylos
V: 710 mμ

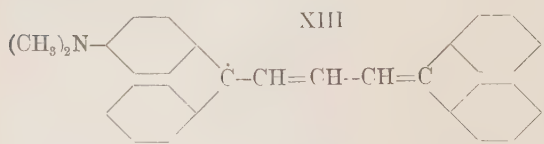
XI



ClO_4^-

I: rötl.-messinggl.
II: 231° (Zers.) K
III: blau (No. 15)
IV: blau
V: 878 mμ

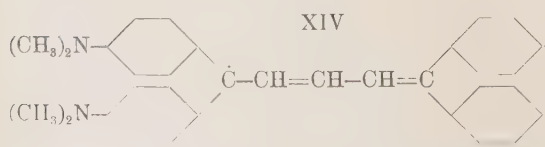
XIII



ClO_4^-

I: dunkelgr. Pulv
II: 210—212° (Zers
III: blau No. 16—1
IV: farblos

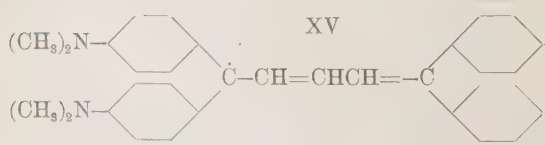
XIV



ClO_4^-

I: grünglzde. Nä
II: 209—210°
III: blau (No. 15)
IV: blau
V: 825 mμ

XV



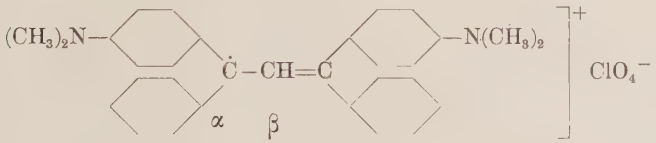
ClO_4^-

I: goldbraun. Nä
II: 230—231° (Zer
III: blau (No. 15—
IV: blau
V: 782 mμ

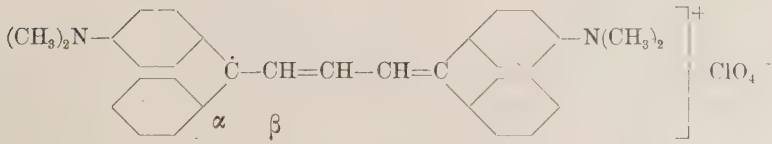
Dieser Zusammenstellung entnehmen wir zunächst die Tatsache, daß die Farbsalze III, IV, V, VI, VIII, X, XII und XIII durch Pyridin entfärbt werden. Pyridin entzieht also den betr. Farbsalzen Säure, d. h. die zugrundeliegenden Allene sind schwächere Protonenakzeptoren als Pyridin. Dagegen sind die Farbsalze VII, IX, XI und XV gegen Pyridin beständig, d. h. die entsprechenden Allene sind Ansolvobasen (Protonenakzeptoren) derselben Stärke wie Pyridin oder sogar noch stärker. Die vier pyridinbeständigen Farbsalze besitzen sämtliche zwei Dimethylaminophenylreste an einem C-Atom.

Vergleicht man die Tetraaryldivinylenfarbsalze hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Pyridin mit entsprechend gebauten Vinylenfarbsalzen, um hieraus Schlüsse ziehen zu können auf den Einfluß der eingeschobenen Vinylengruppe, so sieht man, daß in den meisten bekannten Fällen ein Unterschied im Verhalten gegenüber Pyridin nicht festzustellen ist. Nur bei Farbsalz V tritt der Fall ein, daß das Einschieben der Vinylengruppe eine Schwächung der Pyridinbeständigkeit bedingt, denn dieses Salz wird von Pyridin entfärbt, während das entsprechende Vinylencarbeniumsalz gegen Pyridin beständig ist.[24]) Daraus ergibt sich folgende interessante Feststellung:

In Salz I wirkt der positivierend induzierende Einfluß



I

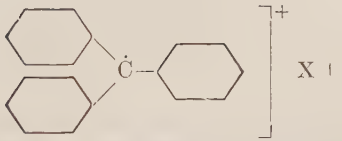


II

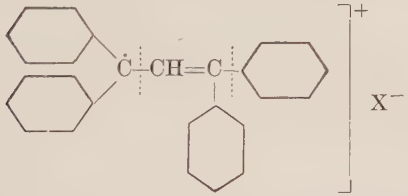
24) Vgl. Diss. Renkhoff, Bonn 1937, S. 19.

der einen Dimethylaminogruppe durch einen Phenylkern hindurch, der der zweiten Dimethylaminogruppe durch einen Phenylkern und eine Vinylengruppe hindurch. Die Zwischenschaltung von Arylgruppen und Vinylengruppen hemmt den induzierenden Einfluß bekanntlich sehr stark. Es sei nur erinnert an p-Nitrophenol und Salpetersäure. Salpetersäure, O_2N-OH, ist eine starke Säure, weil die negativierende Nitrogruppe unmittelbar auf das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe wirken kann. Das p-Nitrophenol, O_2N- -OH, ist zwar stärker sauer als Phenol — der negativierende Einfluß der Nitrogruppe erstreckt sich also durch den Benzolkern hindurch —, aber es ist eine ganz wesentlich schwächere Säure als die Salpetersäure, d. h. der induzierende Einfluß wird vom Benzolkern nur zu einem kleinen Bruchteil durchgelassen. Die gleichen Verhältnisse gelten für positivierende Gruppen. In Salz I ist trotz der hemmenden Wirkung von insgesamt zwei Phenylgruppen und einer Vinylengruppe der positivierende Einfluß der beiden Dimethylaminogruppen auf die α- und β-Stellung noch stark genug, um Beständigkeit gegen Pyridin hervorzurufen. In Farbsalz II wirkt die eine Dimethylaminogruppe durch einen Benzolkern wie bei Farbsalz I, die andere durch einen Benzolkern und z w e i Vinylengruppen. Diese neu hinzugetretene Vinylengruppe läßt den positivierenden Einfluß auf die α- und β-Stellung nur noch so schwach hindurch, daß das Farbsalz gegen Pyridin nicht mehr beständig ist.

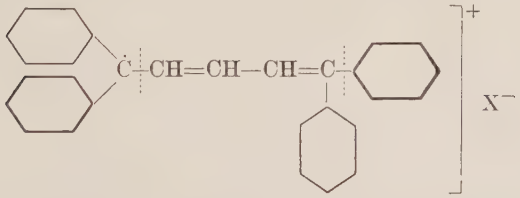
Zur Betrachtung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei den Tetraaryldivinylencarbeniumsalzen ist es zweckmäßig, sowohl den Unterschied gegenüber den Tetraarylmonovinylencarbeniumsalzen wie auch gegenüber den Triarylcarbeniumsalzen festzustellen. Denn letztere können als die Grundkörper aufgefaßt werden, aus denen durch Einführung einer Styrylgruppe die Monovinylencarbeniumsalze und aus diesen kann durch Einführen einer Vinylengruppe die Divinylencarbeniumsalze entstehen:



Grundkörper der Triarylcarbeniumsalze



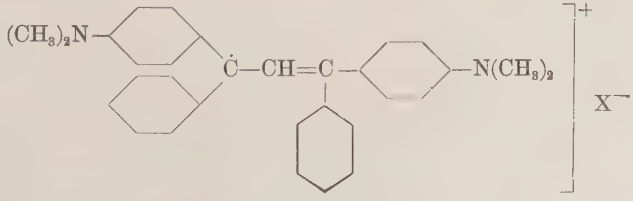
Grundkörper der Tetraarylmonovinylencarbeniumsalze



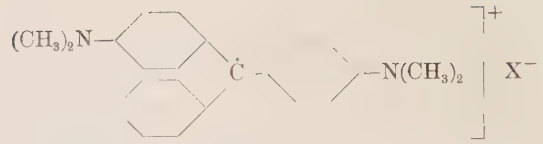
Grundkörper der Tetraaryldivinylencarbeniumsalze

Durch Einführung von Auxochromen erhält man die verschiedenen Vertreter dieser drei Körperklassen.

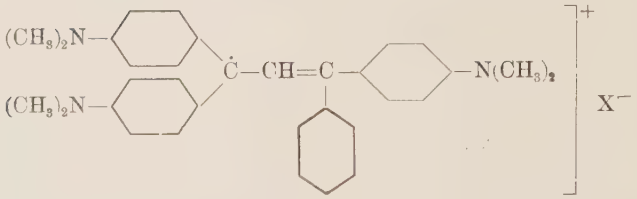
Die Tetraarylmonovinylencarbeniumsalze zeigen gegenüber den entsprechend gebauten Triarylcarbeniumsalzen eine erhebliche Farbvertiefung. Die Farbstoffe I und II z. B., die dem Malachitgrün und dem Kristallviolett entsprechen, absorbieren beide im äußersten Rot, im Gebiet über 700mμ:



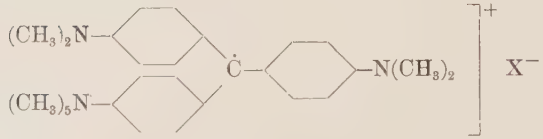
I



analog Malachitgrün



II

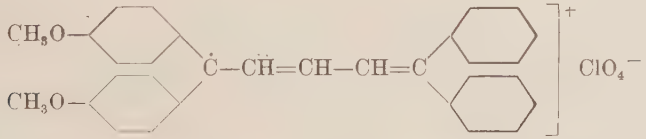


analog Kristallviolett

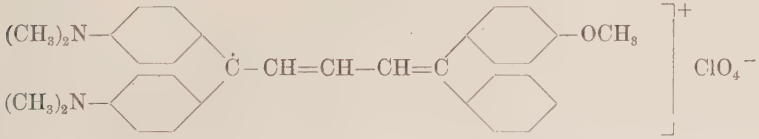
Da G. Renckhoff seine Untersuchungen durchgeführt hatte unter dem Hauptgesichtspunkt der Synthese von Tetraarylallenen, liegen genaue Ausmessungen der Absorptionsmaxima nicht vor. Daher können genauere Beziehungen zwischen Tetraarylmonovinylencarbeniumsalzen und Triarylcarbeniumsalzen einerseits, wie auch andererseits der Tetraarylmonovinylencarbeniumsalze mit den von mir dargestellten Tetraaryldivinylencarbeniumsalzen nicht formuliert werden. Doch lassen sich auch jetzt schon dank der Messungen der Absorptionsspektra der von mir dargestellten Farbsalze durch Prof. Dr. Dreisch einige bemerkenswerte Tatsachen anführen.

Die Absorptionsmaxima der Tetraaryldivinylencarbeniumsalze liegen bei noch längeren Wellen als bei den von G. Renckhoff synthetisierten Tetraarylmonovinylenfarbstoffen. Bei einem großen Teil liegen die Maxima schon im Ultrarot, so bei den Farbsalzen V, VII, IX, X und XIV. Es gilt schon für Farbstoffe, deren Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums liegt, und noch mehr für Farbstoffe, deren Absorption wie hier bis ins Ultrarot reicht, daß aus der sub-

jektiven Farbe nur mit größter Vorsicht Rückschlüsse auf die Lage des Absorptionsmaximums gezogen werden dürfen, denn die subjektive Farbe ist nicht die Komplementärfarbe zum Absorptionsmaximum, sondern zum Schwerpunkt der Absorption im Sichtbaren. Wenn neben einer langwelligen sichtbaren oder gar ultraroten Bande noch eine oder mehrere kurzwellige Banden vorhanden sind, so kann trotz eines eingetretenen bathochromen Effekts einem Vergleichsfarbstoff gegenüber eine hypsochrome Wirkung für das Auge vorgetäuscht werden infolge der Verlagerung des Schwerpunkts der Absorption nach kürzeren Wellen. So ist Farbstoff VI



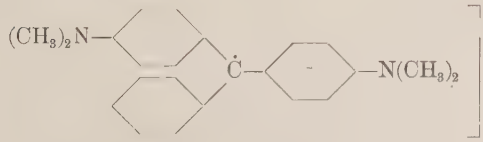
violett, was einem Schwerpunkt der Absorption bei etwa 560 mμ entspricht; das Absorptionsmaximum des Farbstoffs liegt aber bei 668 mμ. Farbstoff XIV,



erscheint blau, entsprechend einem Schwerpunkt der Absorption bei etwa 580 mμ, das langwellige Maximum liegt aber bei 825 mμ.

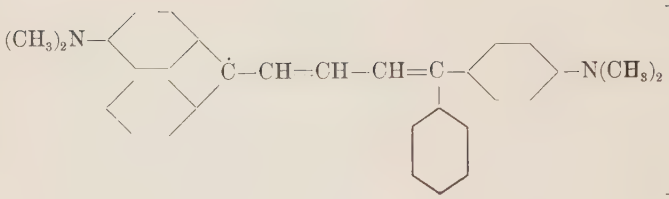
Über den bathochromen Effekt, den die Gruppe $-CH=CH-CH=C(C_6H_5)-$ hervorruft bei ihrer Einschiebung in die Triarylcarbeniumsalze unterrichtet folgender Überblick:

1



λ_{max} 624 mμ

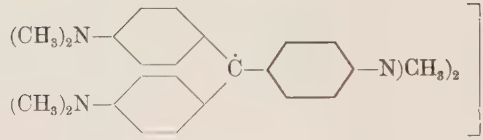
2



λ_{max} 876 mμ

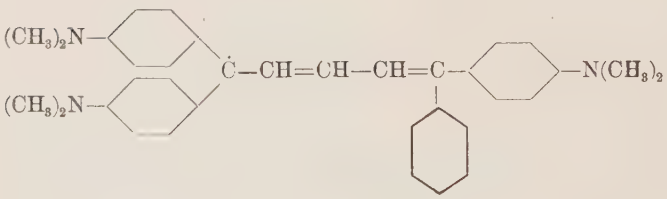
Δ_{2-1} : 252 mμ

3



λ_{max} 560 mμ

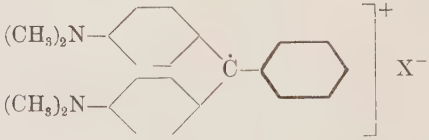
4



λ_{max} 860 mμ

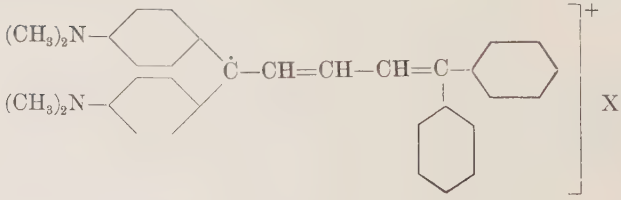
Δ_{4-3} : 270 mμ

5 (=1)



λ_{max} 624 mμ

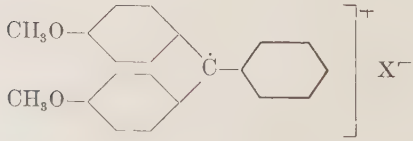
6



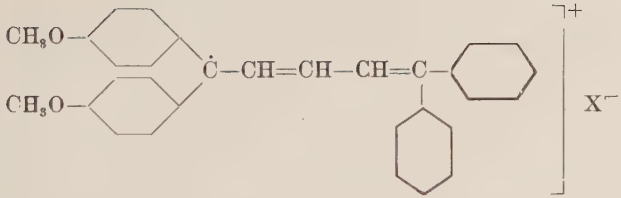
λ_{max} 824 mμ

Δ_{6-5} : 200 mμ

7



λ_{max} 500 mμ



$$\frac{\lambda_{max}\ 668\ m\mu}{\Delta 8-7:168\ m\mu}$$

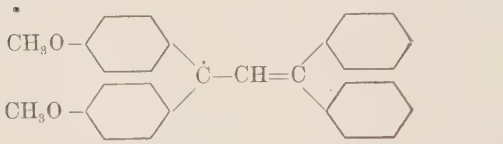
Man sieht also, daß die optische Wirkung der Gruppe
$-CH{=}CH-CH{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}-$ nicht konstant ist. Sie ist wesentlich größer, wenn sie zwischen den Chromophor und einen auxochromhaltigen Benzolkern eingeführt wird, als bei der Einführung zwischen Chromophor und auxochromfreiem Benzolkern. Denn im ersten Fall wird das Absorptionsmaximum um 250—270 mμ nach längeren Wellen zu verschoben, im letzteren Fall nur um 170—200 mμ.

Betrachten wir nun die Wirkung, welche die Einführung der Auxochrome in die Arylreste bedingt, so sehen wir dieselben Regelmäßigkeiten, wie sie in andern Farbstoffklassen auch auftreten. Mit der Einführung der Auxochrome wird der elektropositive Charakter des Carbeniumchromophors verstärkt, gleichzeitig ein bathochromer Effekt hervorgerufen. Wenn aber in einer Verbindung zwei Auxochrome vorhanden sind, so wirkt das dritte Auxochrom hypsochrom, was z. B. deutlich in Erscheinung tritt bei Farbsalz IX (λmax 860 mμ) im Vergleich zu Farbsalz V (λmax 876 mμ). Es liegt hier dasselbe Verhältnis vor wie bei Malachitgrün (λmax 624 mμ) und Kristallviolett (λmax 590mμ). Auch hier wirkt das dritte Auxochrom hinsichtlich des langwelligen Maximums hypsochrom, dagegen wirkt es in allen bekannten Fällen verstärkend auf den elektropositiven Charakter des Chromophors und ruft damit eine erhöhte Hydrolysenbeständigkeit hervor.[25])

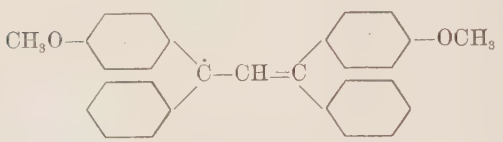
Zunächst auffallend wirkt die Tatsache, daß von den Farbsalzen mit zwei Auxochromen die symetrischen bei längeren Wellen absor-

25) Vgl. R. Wizinger, Org. Farbstoffe, S. 40 ff.

bieren als die unsymetrischen. Diese Erscheinung tritt bereits bei den Tetraarylmonovinylencarbeniumsalzen auf:

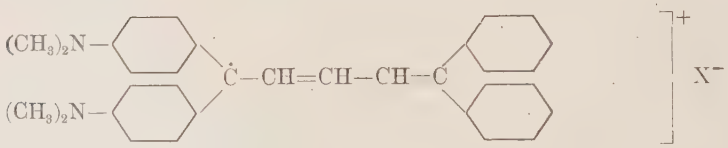


rotviolett (permanganatfarb.)

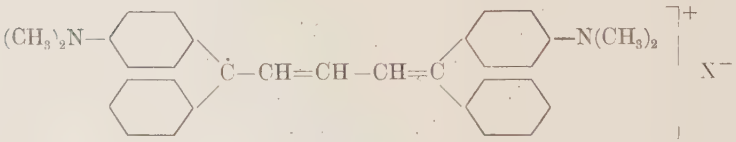


grün

Bei den Divinylencarbeniumsalzen treffen wir auf analoge Verhältnisse:



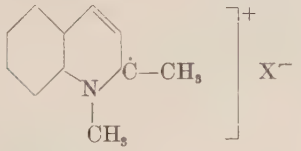
blau (Abs. Max. 824 mμ)



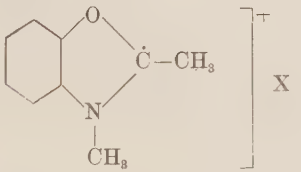
violett (Abs Max. 876 mμ)

Dieses Verhalten wird aber ohne weiteres verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei den unsymetrischen Farbsalzen die beiden Auxochrome nur über je einen Benzolkern hinweg auf den Chromophor wirken, während bei den symetrischen Farbsalzen das eine Auxochrom über einen Benzolkern, das andere aber über einen Benzolkern und zwei Vinylengruppen hinweg wirksam ist. Je größer aber die Anzahl koordinativ ungesättigter Atome zwischen Chromophor und Auxochrom ist, umso tiefer ist bekanntlich die Farbe, eine Regel, der wir in allen Farbstoffklassen begegnen.

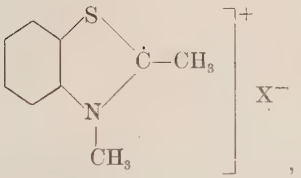
Die Synthese der Diarylacroleine eröffnet aber nicht nur den Weg zu den von mir dargestellten Tetraaryldivinylencarbeniumsalzen, sondern auch zu zahlreichen unsymetrischen Divinylencarbeniumfarbstoffen. Denn durch Kondensation mit den verschiedenartigsten Methylcarbeniumsalzen, wie z. B.



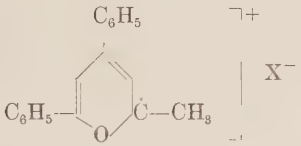
,



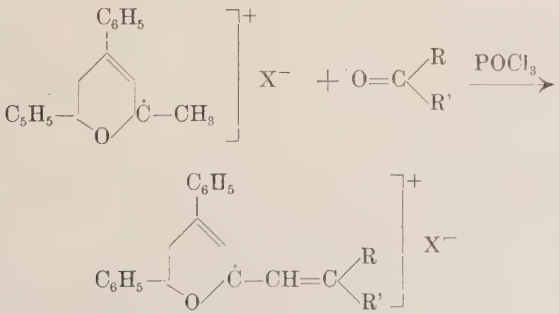
,



,



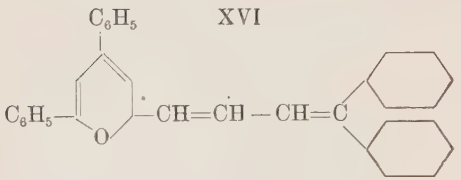
u. a. m., können sehr viele unsymetrische Farbsalze gewonnen werden. Es würde den Rahmen der Arbeit weit überschreiten, alle diese Körperklassen zu synthetisieren. Ich beschränkte mich deshalb auf die Kondensation der Diarylacroleine mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalze, vor allem auch deshalb, weil A. Bellefontaine[26]) durch Kondensation dieses Salzes mit Ketonen die entsprechenden Monovinylencarbeniumsalze dargestellt hatte:



26) Diss. Bonn 1935.

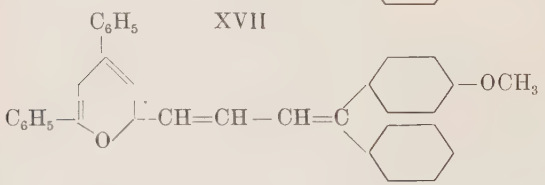
Hier lag also schönes Vergleichsmaterial vor. Außerdem lassen sich derartige Pyrylomethine durch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen leicht in Pyridinmethine überführen, was neue Vergleichsmöglichkeiten bietet. Folgende Pyryliumsalze konnten von mir erhalten werden:

I: Aussehen der festen Substanz
II: Schmelzpunkt
III: Farbe der Lösung in Eisessig
IV: Absorptionsmaximum



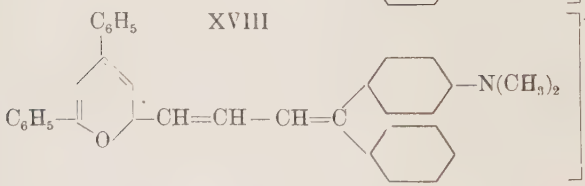
XVI

I: grünglzd. Näd.
II: 251/252°
III: blaurot (Ostw. No. 10—11)
IV: ca. 530 mμ (geschätzt)



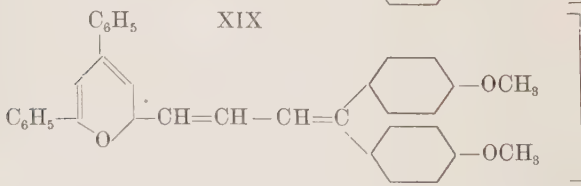
XVII

I: messinggl. Kr.
II: 238/240
III: violett (No. 13)
IV: 645 mμ



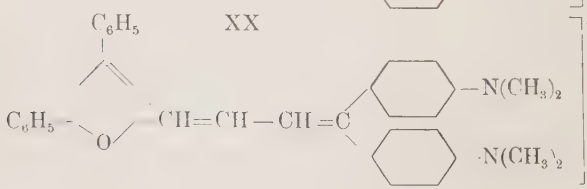
XVIII

I: rotviol. Krist.
II: 246/237° (Zers).
III: rein grün (No. 20—21)
IV: 850 mμ



XIX

I: violettrote Kr.
II: 245/246°
III: grün
IV: 665 mμ



XX

I: dunkelviol. Kr.
II: 280/282° (Zers.)
III: grün (No. 19—20)
IV: 852 mμ

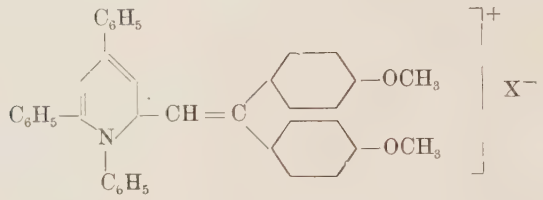
Vergleicht man die Farbstoffe XVI—XX mit den von A. Bellefontaine erhaltenen niederen Homologen, so sieht man sogleich den bathochromen Effekt, den die Einschiebung der —CH=CH-Gruppe hervorruft. Während die Eisessiglösung von Farbsalz XVI blaurot ist, die die des entsprechenden Vinylencarbeniumslzes orangegelb. Bei den anderen Verbindungen sind die Unterschiede in der subjektiven Farbe wie auch vor allem in der Lage des Absorptionsmaximums nicht weniger auffallend, wie aus nachfolgender Gegenüberstellung hervorgeht:

	Subjekt. Farbe	Absorpt. Max
Salz XVI	blaurot	ca. 530 mμ
entspr. Monovinylenverb.	orangegelb	456 mμ
		Δ : ca. 74 mμ
Salz XVII	violett	645 mμ
entspr. Monovinylenverb.	rot	491 mμ
		Δ : 154 mμ
Salz XVIII	rein grün	850 mμ
entspr. Monovinylenverb.	grün	720 mμ
		Δ : 130 mμ
Salz XIX	blau	668 mμ
entspr. Monovinylenverb.	violettstichig-rot	512 mμ
		Δ : 153 mμ
Salz XX	grün	852 mμ
entspr. Monovinylenverb.	blau	725 mμ
		Δ : 127 mμ

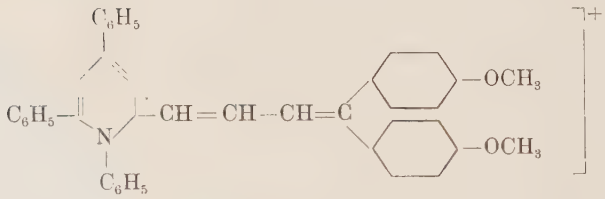
Die Einführung der Gruppe -CH=CH- bewirkt also einen bathochromen Effekt von rund 75—150 mμ.

Führt man die Pyryliumsalze durch Erhitzen mit Anilin in die entsprechenden Pyridinverbindungen über, so werden die Unterschiede bei einander entsprechenden Derivaten weniger groß. Zwar wurden von mir die festen Salze noch nicht gefaßt, doch konnten die

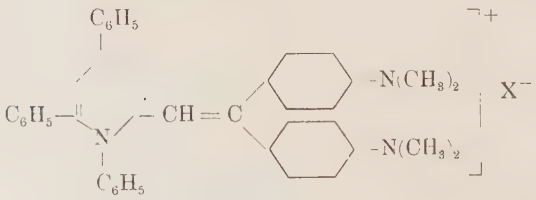
Lösungsfarben ziemlich eindeutig festgestellt werden. So sind die Eisessiglösungen von



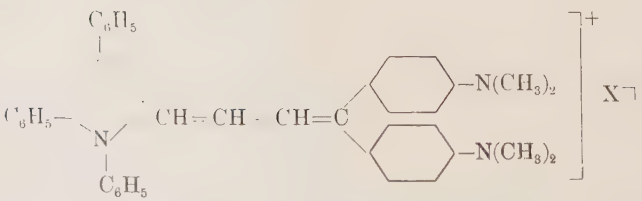
gelb



orangegelb



rot (Abs. Max. 494 mμ)



blauviolett (Abs. Max. ca. 590 mμ)

Der Ringschluß durch >N-C_6H_5 bringt also auch hier einen sehr starken hypochromen Effekt hervor. Wie schon weiter oben erwähnt, sind wir der gleichen Erscheinung bereits bei der Gegenüberstellung der Acridin- und Xanthenfarbstoffe, sowie der Pyridino- und Pyry-

locyanine begegnet. Doch wurde eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um rund 260 mμ nach kürzeren Wellen, wie sie bei der Umwandlung des Pyryliumsalzes XX in das entsprechende N-Phenylpyridiniumsalz auftritt (λmax 852 bzw. ca. 590 mμ), noch nie beobachtet. Der weitere Ausbau des Gebiets dürfte sehr reizvoll sein.

Experimenteller Teil.

A. Ausgangsmaterialien.

1. Diphenyläthylen.

Diphenyläthylen wurde gewonnen durch Kombination der Methoden von A. Klages (B. 35, 2646) und A. Kaufmann (Ph. Ch. 55, 556) aus Phenylmagnesiumbromid und Acetophenon.[1])

2. Anisylphenyläthylen.

Durch Abänderung einer Methode von S. Skraup und L. Freundlich (A. 431, 255) wurde das Äthylen erhalten aus p-Methoxyacetophenon und Phenylmagnesiumbromid. p-Methoxyacetophenon wurde zur Verfügung gestellt.[2])

3. Dianisyläthylen.

Dianisyläthylen wurde gewonnen nach R. Wizinger und H. Corr durch Kondensation von Anisol und Chloracetal in Eisessig und konz. H_2SO_4 zu Dianisylchloräthan und Abspaltung von HCl aus diesem.[3])

4. Dimethylaminodiphenyläthylen.

Das Äthylen wurde dargestellt durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Dimethylaminobenzophenon.[4]) Das Keton wurde erhalten nach D.R.P. 41751.[5])

5. Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

Das Äthylen wurde erhalten nach einer Methode von M. Freund und F. Meyer (B. 39,1118) aus Michlers Keton und Methylmagne-

1) Diss. Coenen, Bonn 1935.
2) Diss. Günther, Bonn 1937.
3) Diss. Corr, Bonn 1932.
4) Diss. Günther, Bonn 1937.
5) Friedländer, Bd. I, S. 45.

siumbromid. Es wurde aber mit einem vierfachen Überschuß an Grignardreagenz gegenüber dem Keton gearbeitet und zur Erzielung besserer Ausbeuten der Äther der Grignardlösung abgedampft und in Benzol weitergearbeitet.[6])

6. Methylformylanilin.

Methylformylanilin wurde dargestellt durch Kochen eines Gemischs von 100 g Methylanilin, 50 g Formamid und 120 g Eisessig während sechs Stunden. Dann wurde mit Soda neutralisiert und das ausfallende Öl im Vacuum destilliert (Kp. 142°/20 mm). Ausb.: 65 g (= 52% d. Th.).[7])

B. Diarylacroleine.

1. Diphenylacrolein.

Unter dauerndem Rühren wurden 13,5 g Methylformylanilin innerhalb von zwei Stunden zu 30 g Phosphoroxychlorid zutropfen lassen. Zu diesem Gemisch wurden bei einer Temperatur von 15 bis 20° C 18 g Diphenyläthylen unter kräftigem Rühren tropfenweise zugegeben. Danach wurde noch 72 Stunden weitergerührt. Die tiefrote Kondensationslösung wurde auf Eis gegossen und unter ständigem Rühren langsam mit konz. Natronlauge zersetzt. Darauf wurde mit viel Wasser verdünnt und die sich abscheidende, blaßgelbe Substanz sowie das sich absetzende, dunkelbraune Öl zur Entfernung von entstandenem Methylanilin einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die heiße, übrigbleibende Emulsion wurde in viel Wasser gegossen, wobei ein teils festes, teils öliges Produkt ausfällt. Dieses wurde in Benzol aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdampfen des Benzols bleibende Rückstand wurde im Vacuum destilliert, wobei das Diphenylacrolein bei 14 mm Druck bei 205—210° als hellgelbes Öl überging. Ausbeute: 10,5 g (= 50,5% d. Th.).

6) Diss. Coenen, Bonn 1935.
7) Beilstein, Bd. XII, S. 234.

Zur Identifizierung des Acroleins wurde sein Dinitrophenylhydrazon dargestellt. Hierzu wurde 1 g Dinitrophenylhydrazin in 70—80 ccm siedendem Methanol gelöst, 3—4 Tropfen Eisessig und 1 g Diphenylacrolein zugegeben und das Ganze noch kurz siedend gehalten. Das sich sofort abscheidende Dinitrophenylhydrazon wurde aus einem Pyridin-Wasser-Gemisch umkristallisiert und lieferte dann feine, hellrote Nädelchen vom Schmpkt. 195—196°. Ausbeute: 1,8 g (= 96,2% d. Th.)

Das Dinitrophenylhydrazon löst sich nicht in Wasser, es ist wenig löslich in Methanol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. In Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform und Benzol löst es sich mit orangegelber Farbe. Die Lösung in Pyridin ist orange, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und wird beim Verdünnen farblos. In alkoholischem Kali löst sich das Dinitrophenylhydrazon mit blauroter Farbe (Ostw. Nr. 9—10).

5,360 mg Subst. 12,710 mg CO_2 2,060 mg H_2O

23,2 mg Subst. 2,94 ccm N_2 $t = 23^0$ $p = 762$ mm

$C_{21}H_{16}O_4N_4$ Ber.: 64,94% C 4,16% H 14,44% N

Gef.: 64,67% C 4,30% H 14,50% N

(CH-Bestimmung von Dr. A. Schoeller)

(N_2-Bestimmung von cand. chem. K. Fuchs).

2. Anisylphenylacrolein.

In 46 g Phosphoroxychlorid wurden bei 15—20° unter ständigem Rühren 13,5 g Methylformylanilin eingetropft. Nach zwei Stunden wurden bei derselben Temperatur 21 g Anisylphenyläthylen in kleinen Portionen zugegeben und dann noch 24 Stunden gerührt. Das Kondensationsprodukt wurde auf Eis gegossen und mit konz. Natronlauge vorsichtig zersetzt, mit viel Wasser verdünnt und das sich ausscheidende orangerote Öl sowie die teilweise ausgeschiedene, feste Substanz zur Entfernung von Methylanilin mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde in viel Wasser gegossen, das ausfallende, gelbbraune Produkt in Benzol gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieben 15,8 g (= 66,4% d. Th.) dunkelgelbes

Öl, das im wesentlichen aus dem gesuchten Acrolein bestand. Die völlige Reinigung gelang nicht.

Zur Gewinnung des Dinitrophenylhydrazons wurden zu einer siedenden Lösung von 1 g Dinitrophenylhydrazin in 80—100 ccm Methanol 1,2 g des Öls und 4—5 ccm Eisessig gegeben und das Ganze noch kurz im Sieden gehalten. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Dinitrophenylhydrazon wurde aus Pyridin-Wasser umkristallisiert und lieferte dann feine, rote Nädelchen vom Schmpkt. 228—229°. Ausbeute: 1,95 g (= 92,4% d. Th.)

Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, wenig in Methanol, Äther und in Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform und in Benzol ist orangerot, ebenfalls die Lösung in Pyridin. Die orangegelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen entfärbt. Das Dinitrophenylhydrazon löst sich in alkoholischem Kali mit tief blauroter Farbe.

4,544 mg Subst. 10,540 mg CO_2 1,810 mg H_2O

$C_{22}H_{18}O_5N_4$ Ber.: 63,14% C 4,38% H

Gef.: 63,26% C 4,46% H

(Analyse von Dr. A. Schoeller).

3. Dianisylacrolein.

In 46 g Phosphorchlorid wurden unter ständigem Rühren bei 15—20° 13,5 g Methylformylanilin eingetropft. Ohne das Rühren auszuschalten wurden nach zwei Stunden bei derselben Temperatur in kleinen Portionen 24 g Dianisyläthylen zugegeben und das Ganze noch 24 Stunden gerührt. Das Kondensationsprodukt wurde auf Eis gegossen und langsam mit konz. Natronlauge zersetzt. Das nach dem Verdünnen mit viel Wasser zurückbleibende Öl wurde zur Entfernung von entstandenem Methylanilin mit Wasserdampf behandelt. Der heiße Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde in viel Wasser geossen, das sich ausscheidende Produkt in Benzol gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 13,9 g (= 51,9% d. Th.) rohes Acrolein als gelbbraunes Öl.

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades des erhaltenen Acroleins wurde sein Dinitrophenylhydrazon dargestellt. Dieses wurde gewonnen durch Zugeben von 1,4 g des Öls zu einer siedenden Lösung von 1 g Dinitrophenylhydrazon in 80—100 ccm Methanol und wenigen ccm Eisessig. Das Dinitrophenylhydrazon scheidet sich sofort ab und liefert nach dem Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser kleine, dunkelrote Säulchen vom Schmpkt. 206—207°. Ausbeute: 2,1 g (= 89,7 % d. Th.)

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Methanol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform, Benzol und in Pyridin ist orangerot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie entfärbt sich beim Verdünnen. In alkoholischem Kali löst sich die Verbindung mit tief blauroter Farbe.

5,195 mg Subst. 11,735 mg CO_2 2,110 mg H_2O
2,420 mg Subst. 0,259 ccm N_2 $t = 22°$ $p = 754$ mm
$C_{23}H_{20}O_6N_4$ Ber.: 61,57% C 4,50% H 12,49% N
Gef.: 61,61% C 4,54% H 12,20% N
(Analyse von Dr. A. Schoeller).

4. Dimethylaminodiphenylacrolein.

Zur Darstellung dieses Acroleins wurde unter denselben Bedingungen gearbeitet, wie sie bei den bis jetzt beschriebenen Acroleinen auch angewandt wurden. Doch konnten in keinem Falle größere Ausbeuten als 20% d. Th. erreicht werden.

In 25 g Phosphoroxychlorid wurden 15 g Methylformylanilin unter ständigem Rühren innerhalb von zwei Stunden eingetropft. Das Gemisch wurde noch zwölf Stunden gerührt, dann wurden 9 g Dimethylaminodiphenyläthylen in kleinen Portionen zugegeben und das Ganze noch 24 Stunden weitergerührt. Die tiefrote Kondensationslösung wurde mit Eis und konz. Natronlauge vorsichtig zersetzt, mit etwa zwei Litern Wasser verdünnt und das sich abscheidende Öl der Wasserdampfdestillation unterworfen, um entstandenes Methylanilin zu entfernen. Der Rückstand wurde in viel Wasser gegossen, das ausfallende harzige Produkt in Methanol am Rückfluß

gekocht, worauf sich beim Abkühlen gelbe Blättchen abschieden. Diese wurden noch zwei bis dreimal aus Methylalkohol umkristallisert und zeigten dann einen Schmelzpunkt von 141—142°. Ausbeute: 2 g (= 20% d. Th.)

Das Acrolein ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Methanol, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und in Äther. In Benzol löst es sich fast farblos, die Lösungen in Essigsäureanhydrid und in Pyridin sind gelb, die Lösung in Eisessig ist gelborange. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, beim Verdünnen entfärbt sich die Lösung. Am Licht färbt sich der Aldehyd im Laufe der Zeit dunkel.

Zur Darstellung des Dinitrophenylhydrazons wurden 0,3 g Dimethylaminodiphenylacrolein zu einer siedenden Lösung von 0,25 g Dinitrophenylhydrazin in 30 ccm Methanol und 1 ccm Eisessig gegeben. Das Ganze wurde 2—3 Minuten siedend gehalten und dann längere Zeit stehen gelassen. Das ausgefallene Dinitrophenylhydrazon wurde aus einem Pyridin-Wasser-Gemisch umkristallisiert und bildete dann ganz feine, bräunlich-rote Nädelchen vom Schmpkt. 217—218°.

Das Dinitrophenyhhydrazon ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Methanol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung in Eisessig ist orange, die Lösungen in Essigsäureanhydrid, Chloroform und in Benzol sind rotorange, die Lösung in Pyridin ist rot. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, beim Verdünnen entfärbt sich die Lösung. In alkoholischem Kali löst sich die Verbindung mit blauroter Farbe.

5,097 mg Subst. 11,940 mg CO_2 2,260 mg H_2O
2,034 mg Subst. 0,278 ccm N_2 $t = 19^0$ $p = 755$ mm
$C_{23}H_{21}O_4N_5$ Ber.: 64,01% C 4,91% H 16,23% N
Gef.: 63,89% C 4,96% H 15,88% N
(Analyse von Dr. A. Schoeller).

5. Tetramethyldiaminophenylacrolein.

Die Schwierigkeiten, ein reines Acrolein zu erhalten, sind bei dieser Verbindung noch wesentlich größer als beim Dimethylamino-

diphenylacrolein. Zwar kann für die Gewinnung mancher Kondensationsprodukte auch das rohe Acrolein, wie es nach der Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 20—30% d. Th. zurückbleibt, verwendet werden, doch ist dies nur anzuraten zur Darstellung von Perchloraten, die sich im allgemeinen leicht aus Eisessig umkristallisieren lassen. Das Dinitrophenylhydrazon z. B. kann aus dem rohen Acrolein nicht erhalten werden.

In 35 g Phosphoroxychlorid wurden unter dauerndem Rühren 27 g Formylmethylanilin langsam zutropfen gelassen und noch zwei Stunden weitergerührt. Alsdann wurden 10 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen in kleinen Portionen zugegeben und das Ganze noch zwölf Stunden gerührt. Die tiefrote Kondensationslösung wurde auf Eis gegossen und mit konz. Natronlauge vorsichtig zersetzt. Hierbei schied sich ein tiefrotes Öl ab, das mit viel Wasser durchgeschüttelt und dann zur Entfernung des Monomethylanilins mit Wasserdampf ausgeblasen wurde. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit viel Wasser verdünnt, in Methanol aufgenommen und gekocht. Nach längerem Stehen schied sich eine dunkelgefärbte, schmierige Masse aus, die noch zwei bis dreimal mit Methanol ausgekocht wurde und dann eine hellbraune Farbe annahm. Dieses Produkt wurde noch zweimal aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert und lieferte dann gelbe Nädelchen vom Schmpkt. 171—172°. Am Licht wird das Acrolein mit der Zeit dunkelbraun. Ausbeute: 0,55 g (= 5% d. Th.)

Das Acrolein ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Methanol, in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen in Benzol, Essigsäureanhydrid und Pyridin sind gelb, die Lösung in Eisessig ist erst grünstichig-gelb, sie wird nach einiger Zeit rotorange. Konz. Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung entfärbt.

Das Dinitrophenylhydrazon wurde erhalten durch zwei- bis dreistündiges Erwärmen eines Gemisches von 0,2 g Dinitrophenylhydrazin mit 0,25 g reinem Acrolein in 25 ccm Methanol auf dem Wasserbad. Das Dinitrophenylhydrazon, das sich nach längerem Stehen ausschied, wurde aus einem Pyridin-Wasser-Gemisch um-

kristalliert und ergab dann feine, verfilzte, braunrote Nädelchen vom Schmpkt. 256—257°.

Das Dinitrophenylhydrazon ist nicht löslich in Wasser, wenig löslich in Methanol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzol sind orange-rotorange, die Lösungen in Chloroform und Pyridin sind rot. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung entfärbt. Alkoholische Kalilauge löst blaurot (Ostw. No. 11—12).

5,089 mg Subst. 11,785 mg CO_2 2,520 mg H_2O

$C_{25}H_{26}O_4N_6$ Ber.: 63,25% C 5,53% H

Gef.: 63,16% C 5,54% H

(Analyse von Dr. A. Schoeller).

C. *Kondensationsprodukte aus Diarylacroleinen.*

I) 1,1-Diphenyl-5,5-diphenyl-vinylen-allen.

1,8 g Diphenyläthylen und 2,1 g Diphenylacrolein werden auf dem Wasserbad drei Stunden in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man vorsichtig ein Gemisch von 1 ccm 70%iger Überchlorsäure, 5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid zu. Dadurch wird die orangerote Kondensationslösung erst tiefblau, schließlich tiefgrün. Nach etwa 30 Minuten gießt man das Ganze in 100—150 ccm Äther und gibt wenige Tropfen Pyridin zu, worauf ein weißes Produkt ausfällt. Man filtriert ab und erhält nach dem Umkristallisieren aus Alkohol eine weiße, mikrokristalline Verbindung, die bei 220—221° schmilzt.

Mit Bromdampf überblasen, nimmt die Verbindung eine blaugrüne Farbe an, ebenfalls nach dem Auflösen in Chloroform auf Zugabe von wenig Brom. Gibt man zu einer Eisessiglösung der Verbindung einen Tropfen 70%iger Überchlorsäure, so erhält man beim Erwärmen die blaue Farbe des Carbeniumsalzes.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, löslich in Benzol und Pyridin in der Kälte, ferner in Methanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in der Hitze. In

konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit intensiv-grüner Farbe (No. 20 im 24teiligen Farbenkreis nach Ostwald).

4,656 mg Subst. 15,915 mg CO_2 2,620 mg H_2O
$C_{29}H_{22}$ Ber.: 94,01% C 5,99% H
Gef.: [93,21% C] 6,30% H
(Analyse Dr. A. Schoeller.)

II) 1,1-Anisyl-phenyl-5,5-diphenyl-divinylen-carbinol.

2,1 g Diphenylacrolein und 2,1 g Anisylphenyläthylen werden in 5 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der tiefroten Kondensationslösung gibt man nach dem Abkühlen 11 ccm des Eisessig-Essigsäureanhydrid-Überchlorsäuregemischs (5:5:1), wodurch das Ganze tiefgrün wird. Nach längerem Stehen gießt man vorsichtig in Methanol und erhält ein blaßrotes, amorphes Pulver, das auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol nicht ganz weiß wird. Schmpkt.: 91/92°.

Auch diese Verbindung nimmt beim Überblasen mit Bromdampf und beim Versetzen einer Lösung in Cloroform mit wenig Brom eine blaugrüne Farbe an.

Unlöslich in Wasser und kaltem Methanol. Farblos löslich in Essigsäureanhydrid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther und Pyridin. In Eisessig blaugrün löslich, die Farbe wird intensiver auf Zugabe eines Tropfens 70%iger Überchlorsäure (Ostw. No. 19—20).[1]) In konz. Schwefelsäure gelbstichig-grün, beim Verdünnen farblos.

20,56 mg Subst. 66,00 mg CO_2 11,04 mg H_2O
Carbinol $C_{30}H_{26}O_2$ Ber.: 86,09% C 6,27% H
Gef.: [87,36% C] 6,01% H
(Analyse von Dr. K. Hess.)

1) Dieselbe Lösungsfarbe wurde beobachtet bei einem Produkt, das in entsprechender Weise aus 1,8 gr Diphenyläthylen und 2,4 gr Anisylphenylacrolein gewonnen wurde.

III) 1,1-p-Dimethylamino-diphenyl-5,5-diphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

2,1 g Diphenylacrolein werden mit 2,2 g Dimethylaminodiphenyläthylen in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig mit 10 ccm Essigsäureanhydrid ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die blaue Kondensationslösung wird mit 11 ccm Eisessig-Überchlorsäure-Gemisch versetzt und das Salz mit Äther gefällt. Man erhält ein öliges Produkt, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Es wird daher in Essigsäureanhydrid gelöst, mit Äther ausgefällt und nun in 85%iger Ameisensäure aufgelöst. Die rotviolette Lösung wird mit wenig Methanol versetzt und dann solange Wasser zugespritzt, bis die Lösung eine grünstichig-blaue Farbe angenommen hat. Nach längerem Stehen scheidet sich ein dunkelblaues Pulver ab. Schmpkt.: 127/128°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Blauviolett in Essigsäureanhydrid (No. 13), blau in heißem Methanol, in Eisessig und Chloroform (No. 14). In Pyridin blaßgrün, in konz. Schwefelsäure blaugrün (No. 19), beim Verdünnen farblos.

IV) 1,1,Anisylphenyl-5,5,anisylphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

1 g Anisylphenyläthylen und 1,2 g des öligen Anisylphenylacroleins werden in 2,5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das Ganze eine dunkelbraune Farbe annimmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 5 ccm des Eisessig-Überchlorsäure-Gemischs und fällt nach einiger Zeit das Farbsalz aus der tiefgrün gefärbten Lösung durch viel Äther aus. Nach kurzem Auskochen mit Äther löst man in Essigsäureanhydrid auf und fällt abermals mit Äther. Nach dem Trocknen bleibt ein rötlich-gelb schimmerndes Pulver zurück, aus dem durch Umkristallisieren aus Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff (2:1) und wenig Essigsäureanhydrid in geringer Menge messingglänzende Kristalle erhalten werden konnten. Schmpkt.: 148/149° (unter Zersetzung).

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Wenig löslich in Methanol. Grün in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloroform (No. 20—21). Die Lösung in Pyridin ist farblos, die Lösung in konz. Schwefelsäure grün.

In Lösung kann ein Farbsalz mit denselben Eigenschaften erhalten werden, wenn man 0,8 g öliges Anisylphenylacrolein mit 1 ccm Orthoameisensäureäthylester in einem Gemisch von 3 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm Eisessig 5—10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann 2 ccm Eisessig-Essigsäureanhydrid-Überchlorsäure-Gemisch (5:5:1) zugibt.

Das Absorptionsmaximum liegt bei 700 mμ.

6,349 mg Subst. 1,785 mg Ag Cl.

$C_{31}H_{27}O_2ClO_4$ Ber.: 6,68% Cl Gef. 6,96% Cl (Carius)
(Analyse von Dr. A. Schoeller).

V) 1,1-Dimethylaminodiphenyl-5,5-dimethylaminodiphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

0,25 g reines Dimethylaminodiphenylacrolein und 0,22 g Dimethylaminodiphenyläthylen werden in einem Gemisch von 5 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm Eisessig 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die zunächst grünlich-gelbe Farbe des Gemischs geht schließlich in schwarzbraun über. Man versetzt dann mit 0,1 g festem Natriumperchlorat, erwärmt kurz und läßt stehen. Auf Zugabe von Äther fällt ein rötlich schimmerndes Pulver aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Eisessig goldglänzende Kristalle liefert. Schmpkt.: 193/194° (u. Zers.).

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in kaltem Methanol. Violett (No. 12—13) in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloroform. Die Lösung in Pyridin ist zuerst blaustichig-rot, sie entfärbt sich gleich vollständig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün, beim Verdünnen wird sie entfärbt.

Eine Verbindung mit denselben Eigenschaften wird erhalten, wenn man 0,44 g Dimethylaminodiphenyläthylen fünf Minuten lang in einem Gemisch von 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm

Orthoameisensäureester erhitzt, das Ganze mit 1 ccm Eisessig-Überchlorsäure-Gemisch versetzt und das Perchlorat mit viel Äther ausfällt. Umkristallisieren wie oben.

Das Absorptionsmaximum liegt bei 876 mμ.

3,094 mg Subt. 0,127 ccm N_2 $t = 25^0$ $p = 757$ mm
$C_{33}H_{33}N_2ClO_4$ Ber.: 5,03% N Gef.: 4,69% N
(Analyse von Dr. A. Schoeller).

VI) 1,1-Dianisyl-5,5-diphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

2,1 g Diphenylacrolein werden mit 2,4 g Dianisyläthylen und einem Gemisch von 4 ccm Eisessig mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der abgekühlten, tiefrot gefärbten Lösung gibt man ein Gemisch von 1 ccm 70%iger Überchlorsäure, 5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbad noch höchstens zwei Minuten. Nun läßt man abkühlen und fällt dann das Farbsalz durch überschüssigen Äther aus. Das erhaltene Produkt wird getrocknet und aus einem heißen Gemisch von Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Kleine, grünglänzende Kristalle vom Schmpkt. 137/138°.

Unlöslich in Wasser, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Violett (No. 12—13) in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloroform, ebenso in heißem Benzol. Farblos löslich in Methanol und Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe.

Wenn man 1,4 g Dianisylacrolein und 0,9 g Diphenyläthylen unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, kondensiert und danach mit Eisessig-Überchlorsäure versetzt, erhält man ein Farbsalz mit den gleichen Eigenschaften.

Das Absorptionsmaximum liegt bei 668 mμ.

5,107 mg Subst. 12,305 mg CO_2 2,430 mg H_2O
$C_{31}H_{27}O_2ClO_4$ Ber.: 70,10% C 5,13% H
Gef.: [65,73% C] 5,32% H
(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

VII) 1,1-Tetramethyldiamino-diphenyl-5,5-diphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

2,1 g Diphenylacrolein werden mit 2,6 g Tetramethyldiamino-diphenyläthylen in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Zusatz von 11 ccm des Eisessig-Überchlorsäure-Gemischs wird die ursprünglich blauviolette Lösung tiefviolett. Nachdem man noch kurz erwärmt hat, fällt man das Perchlorat mit überschüssigem Äther als öliges Produkt aus. Durch Auskochen mit einem Gemisch von Alkohol und Äther (1:1) erhält man die Verbindung in fester Form. Das Farbsalz wird noch 2—3mal mit Äther ausgewaschen und dann aus heißem Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Kleine, grünschimmernde Nädelchen vom Schmpkt. 167/168°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff Blau (No. 14) in Methanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform und Pyridin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

Durch Kondensieren von 1,5 g rohem Tetramethyldiamino-diphenylacrolein mit 0,9 g Diphenyläthylen in 3 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid, zugeben von 2 ccm Eisessig-Überchlorsäure-Gemisch und ausfällen mit überschüssigem Äther wird ein Farbsalz mit denselben Eigenschaften erhalten.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei 824 mμ.

2,971 mg Subst. 0,113 ccm N_2 $t = 20^0$ $p = 754$ mm

$C_{33}H_{33}N_2ClO_4$ Ber.: 5,03% N Gef.: [4,36% N]

(Analyse von Dr. A. Schoeller).

VIII) 1,1-Dianisyl-5,5-anisylphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

0,54 g Dianisylacrolein und 0,42 g Anisylphenyläthylen werden in einem Gemisch von 3 ccm Essigsäureanhydrid und 1,5 ccm Eisessig 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann gibt man zu der orange gefärbten Lösung 2 ccm des Eisessig-Essigsäureanhydrid-Überchlorsäure-Gemischs, worauf die Lösung blaugrün wird.

Nach dem Erkalten fällt man das Farbsalz durch Zugeben von viel Äther. Die Verbindung wird zweimal in Essigsäureanhydrid aufgelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Man erhält dann ein grünlich-schwarzes Pulver, das bei 155/156° unter Zersetzung schmilzt.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Graugrün (ca. No. 18—19) in heißem Methanol, in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Cloroform. Die Lösung in Pyridin ist hellbraun, konz. Schwefelsäure löst mit tiefgrüner Farbe, die beim Verdünnen graugrün wird und schließlich verschwindet.

Wenn man unter denselben Bedingungen, wie sie oben beschrieben sind, 0,5 g Anisylphenylacrolein mit 0,5 g Dianisyläthylen kondensiert und mit Überchlorsäure versetzt, erhält man ein Farbsalz mit gleichen Eigenschaften.

IX) 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-5,5-dimethylaminodiphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

0,25 g Dimethylaminodiphenylacrolein und 0,26 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden in einem Gemisch von 3 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der tiefgrünen Kondensationslösung gibt man eine Lösung von 0,2 g Natriumperchlorat in ganz wenig Wasser. Man erwärmt noch kurz auf dem Wasserbad, läßt abkühlen und fällt schließlich das Perchlorat mit Äther aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid mit wenig Äther erhält man die Verbindung in Form kleiner, messingglänzender Kristalle vom Schmpkt. 176/177°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Blauviolett (No. 13—14) in Eisessig, blau (No. 15—16) in Essigsäureanhydrid, Chloroform und in heißem Methanol. Pyridin löst mit blauer Farbe, konz. Schwefelsäure löst rotviolett, beim Verdünnen entfärbt sich die Lösung.

Durch Kondensation von 0,15 g unreinem Tetramethyldiaminodiphenylacrolein mit 0,2 g Dimethylaminodiphenyläthylen in einem Gemisch von 1 ccm Essigsäure-Anhydrid mit 3 ccm Eisessig und

Zugeben einer Lösung von 0,1 g Natriumperchlorat in wenig Wasser wird ein Farbsalz mit denselben Eigenschaften erhalten.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung des Perchlorats liegt bei 860 mμ.

3,306 mg Subst. 0,189 ccm N_2 $t = 25^0$ $p = 746$ mm
$C_{35}H_{38}N_3ClO_4$ Ber.: 7,01% N Gef.: [6,43% N]
(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

X) 1,1-Dianisyl-5,5-dianisyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

2,7 g Dianisylacrolein und 2,4 g Dianisyläthylen werden in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig mit 10 ccm Essigsäureanhydrid drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Farbe der Lösung tiefrot geworden ist. Man läßt abkühlen und gibt dann eine Mischung von 5 ccm Eisessig, 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm 70%iger Überchlorsäure zu und erwärmt noch auf dem Wasserbad weitere 6—8 Stunden. Nach längerem Stehen fällt man durch überschüssigen Äther das Farbsalz aus. Man kristallisiert die Verbindung aus heißem Essigsäureanhydrid um und erhält feine, kupferrotglänzende Nädelchen vom Schmpkt. 172/173°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. In Methanol zuerst grün, die Lösung wird aber gleich zersetzt. Graugrün (ca. No. 17—18) in Eisessig, Essigsäureanhydrid und in Chloroform. Die Lösung in Pyridin ist farblos, die in konz. Schwefelsäure ist tief grün.

0,48 g Dianisyläthylen, in einem Gemisch von 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Orthoameisensäureester 5 Minuten zum Sieden erhitzt und dann mit 1 ccm des Eisessig-Essigsäureanhydrid-Überchlorsäure-Gemischs versetzt, liefern nach dem Ausfällen des Perchlorats mit Äther und Umkristallisieren aus Eisessig eine Verbindung mit denselben Eigenschaften wie oben beschrieben.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei 710 mμ.

5,772 mg Subst. 1,510 mg AgCl (Carius)
$C_{33}H_{31}O_4ClO_4$ Ber.: 6,00% Cl Gef.: 6,47% Cl
(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

XI) 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-5,5-tetramethyldiaminodiphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

0,3 g reines Tetramethyldiaminodiphenylacrolein und 0,25 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden in einem Gemisch von 4 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm Eisessig zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei geht die zunächst grüne Farbe der Flüssigkeit allmählich in blau über. Nach dem Abkühlen gibt man 1 ccm der Eisessig-Essigsäureanhydrid-Überchlorsäure-Mischung hinzu und läßt längere Zeit stehen. Dann spritzt man wenig Wasser dazu und versetzt vorsichtig mit Methanol. Die ausfallende Substanz wird aus heißem Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Rötlich messingglänzende Kristalle vom Schmpkt. 231° (u. Zers.).

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Blau (No. 15) in Methanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform und in Pyridin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. λ max.: 878 mμ.

Wenn man 0,54 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen mit 1 ccm Orthoameisensäureester in 5 ccm Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig Chlorzink etwa 3 Minuten lang erhitzt, dann wenig Methanol zugibt und mit 1 ccm Eisessig-Überchlorsäure-Mischung versetzt, so erhält man nach dem Fällen mit Äther ein Perchlorat mit ganz gleichen Eigenschaften.

$C_{37}H_{43}N_4ClO_4$ 37,30 mg Subst. 2,83 ccm N_2 t = 22° p = 765 mm
Ber.: 8,72% N Gef.: 8,80% N
(Analyse von Dr. K. Hess.)

XII) 1,1-Dimethylaminodiphenyl-5,5-anisylphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

2,4 g Anisylphenylacrolein werden mit 2 g Dimethylaminodiphenyläthylen in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die grüne Kondensationslösung wird mit 10 ccm des Eisessig-Essigsäureanhydrid-Überchlorsäure-Gemischs versetzt und das Perchlorat nach dem Abkühlen durch Zugeben von Äther gefällt. Das ausgefallen, ölige

Produkt wird in 85%iger Ameisensäure gelöst und durch Zuspritzen von viel Wasser wieder ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird die Verbindung noch zweimal in Essigsäureanhydrid gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Man erhält ein schwarzes Pulver, das ab 150° zusammen sintert und bei 167/168° ganz geschmolzen ist.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Methanol. Blau (No. 14—15) in Eisessig, Essigsäureanhydrid und in Chloroform. Die Lösung in Pyridin ist schmutzig braun. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe, die beim Verdünnen verschwindet.

XIII) 1,1-Dimethylaminodiphenyl-5,5-dianisyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

0,5 g Dianisylacrolein werden mit 0,4 g Dimethylaminodiphenyläthylen in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 2 ccm Essigsäureanhydrid 15—20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die blaue Kondensationslösung wird mit 1—2 ccm einer gesättigten Natriumperchloratlösung versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Das auf Zusatz von wenig Äther ausfallende Perchlorat wird aus heißem Eisessig umkristallisiert und bildet nach dem Trocknen ein dunkelgrünes Pulver. Zers.-Pkt.: 210/212°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in heißem Methanol. Blau (No. 16—17) in Eisessig und Essigsäureanhydrid, grünstichig blau (No. 17) in Chloroform. Die Pyridinlösung ist hell grünlich-blau, sie wird nach kurzer Zeit farblos. Konz. Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen nach violett umschlägt und schließlich ganz verschwindet.

5,074 mg Subst. 12,690 mg CO_2 2,620 mg H_2O
$C_{33}H_{32}O_2ClO_4$ Ber.: 69,04% C 5,62% H
Gef.: [68,21% C] 5,78% H
(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

XIV) 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-5,5-anisylphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

1,2 g Anisylphenylacrolein und 1,3 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden 2—3 Stunden in einem Gemisch von 2,5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der blauen Kondensationslösung gibt man 5 ccm der Eisessig-Überchlorsäure-Mischung und erwärmt noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen fällt man das Farbsalz durch Zugeben von viel Äther aus. Man wäscht mit Äther aus und kristallisiert aus Essigsäureanhydrid um. Kleine grnüschimmernde Kristalle vom Schmpkt. 209/210°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff Blau (No. 15) in Methanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform und Pyridin. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rotvioletter Farbe.

Dieselbe Verbindung kann erhalten werden, wenn man in der oben beschriebenen Weise 0,15 g rohes Tetramethyldiaminodiphenylacrolein mit 0,1 g Anisylphenyläthylen kondensiert, 1 ccm Eisessig-Überchlorsäure-Gemisch zugibt, das Perchlorat mit Äther ausfällt und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei 825 mμ.

3,846 mg Subst. 0,117 ccm N_2 $t = 24°$ $p = 757$ mm

$C_{34}H_{35}N_2ClO_4$ Ber.: 4,79% N Gef,: 5,27% N

(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

XV) 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-5,5-dianisyl-divinylen-carbenium-perchlorat.

0,54 g Dianisylacrolein und 0,53 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden in einem Gemisch von 2,5 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen werden zu der tiefblauen Kondensationslösung vorsichtig etwas Methanol und 5 ccm des Gemischs von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Überchlorsäure gegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird das Ganze stehen gelassen.

Nach einiger Zeit hat sich das Perchlorat abgeschieden. Es wird aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert und bildet feine, goldbraune Nädelchen, die bei 230/231° unter Zersetzung schmelzen.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Blau (Nr. 15—16) in Methanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform und in Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst rotviolett, beim Verdünnen wird die Lösung blau.

Durch Kondensation von 0,15 gr unreinem Tetramethyldiaminodiphenylacrolein mit 0,12 gr Dianisyläthylen und Zugeben von ganz wenig Überchlorsäure wird ein Perchlorat mit denselben Eigenschaften erhalten.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei 782 mμ.

3,288 mg Subst. 0,120 ccm N_2 $t = 25^0$ $p = 757$ mm
$C_{35}H_{37}O_2N_2\,ClO_4$ Ber.: 4,54% N Gef.: 4,17% N
(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

XVI) 2-Diphenyldivinylen-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

0,4 gr Diphenylacrolein werden mit 0,8 gr 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat in 40 ccm Methanol 4—6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann versetzt man die rotviolette Kondensationslösung mit etwa 2 ccm einer gesättigten Natriumperchloratlösung, läßt längere Zeit stehen und kristalliert das ausfallende Produkt 2—3 mal aus Eisessig-Äther um. Man erhält so grünglänzende Nädelchen vom Schmpkt. 251/252°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Blaurot (No. 10—11) in heißem Methanol, Eisessig und in Essigsäureanhydrid. Rotviolett (No. 11—12) in Chloroform löslich. Die Lösung in Pyridin ist zunächst rotviolett, sie wird aber sofort rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist erst bläulich rot, sie wird aber bald gelb und entfärbt sich beim Verdünnen.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei etwa 530 mμ (geschätzt).

3,357 mg Subst. 8,630 mg CO_2 1,540 mg H_2O
$C_{33}H_{25}O\,ClO_4$ Ber.: 73,79% C 4,70% H
Gef.: (70,11% C 5,13% H)
(Verunreinigung durch okludiertes Lösungsmittel?)
(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

Erwärmt man das Perchlorat 5—6 Stunden mit wenig Anilin in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad, so schlägt die Farbe nach grünstichig-gelb um.

XVII) 2-Anisylphenyl-divinylen-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat.

0,25 gr Anisylphenylacrolein und 0,4 gr 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat werden in 25 ccm Methanol 3-4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die violette Kondensationslösung versetzt man dann mit 1 ccm gesättigter Natriumperchloratlösung und läßt stehen. Das ausgeschiedene Produkt wird 2—3 mal aus Eisessig umkristallisiert und liefert dann messingglänzende Kristalle vom Schmpkt. 238/240°,

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Methanol. Violett (No. 13) in Eisessig und Essigsäureanhydrid, blau (No. 14) in Chloroform. Die Lösung in Pyridin ist erst blau, sie wird nach wenigen Sekunden (schneller als bei dem Salz mit zwei Methoxygruppen) violett, dann rot. Konz. Schwefelsäure löst organge, beim Verdünnen wird die Lösung rot, dann violett, schließlich farblos.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei 645 mμ.
9,580 mg Subst. 2,389 mg AgCl (Carius)
$C_{34}H_{27}O_2\,ClO_4$ Ber.: 6,26% Cl Gef.: 6,17% Cl
(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

Erwärmt man eine methylalkoholische Lösung des Perchlorats mit wenig Anilin 5—6 Stunden auf dem Wasserbad, so geht die ursprünglich violette Farbe in gelb über.

XVIII) 2-Dimethylamino-diphenyl-divinylen-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat.

0,4 gr 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat und 0,25 gr Dimethylaminodiphenylacrolein werden in 25 ccm Methanol 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann gibt man zu der blaugrünen Kondensationslösung 1 ccm gesättigte Natriumperchloratlösung und läßt stehen. Das ausfallende Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet dann feine, rotviolette Kristalle. Schmpkt.: 246/247° (u. Zers.).

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Grün (No. 20—21) in heißem Methanol, in heißem Eisessig und in Essigsäureanhydrid, gelbstichig-grün (No. 22) in Chloroform. In Pyridin löst sich das Perchlorat erst mit gelb-grüner Farbe, die aber sogleich schmutzig-braun und schließlich rotorange wird. Konz. Schwefelsäure löst das Farbsalz zunächst mit violett-roter Farbe, die aber nach etwa 30 Sekunden nach rotorange umschlägt, dann gelborange und schließlich gelb wird. Die gelbe Lösung wird beim Verdünnen entfärbt.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei 850 mμ.

10,018 mg Subst. 2,378 mg AgCl (Carius)

$C_{35}H_{30}ON\,ClO_4$ Ber.: 6,12% Cl Gef.: 5,87% Cl

(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

Eine Lösung in viel Methanol, mit etwas Anilin auf dem Wasserbad 8—10 Stunden erhitzt, geht aus der rein-grünen Farbe in rotviolett über. Das Absorptionsmaximum dieser rotvioletten Lösung liegt bei etwa 550 mμ.

XIX) 2-Dianisyl-divinylen-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat.

0,4 gr 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat werden mit 0,3 gr Dianisylacrolein in 30 ccm Methanol 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann gibt man 1 ccm gesättigte Natriumperchloratlösung zu und läßt längere Zeit stehen. Das ausgeschiedene Perchlorat wird aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält ein violettrotes, metallisch glänzendes Kristallpulver. Schmpkt.: 245/246°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Violettblau (No. 13—14) in heißem Methanol, blau (No. 14) in Eisessig, Essigsäureanhydrid und in Chloroform. Das Perchlorat löst sich in Pyridin zunächst mit blauer Farbe, die aber nach wenigen Sekunden violett und dann rotorange wird, wobei sich ein schwarzes Produkt abscheidet. Konz. Schwefelsäure löst ebenfalls rotorange, die Lösung wird beim Verdünnen violett, dann blau und schließlich farblos.

Das Absorptionsmaximum der Eisessiglösung liegt bei 665 mμ.

10,046 mg Subst. 2,334 mg AgCl (Carius)

$C_{35}H_{29}O_3\,ClO_4$ Ber.: 5,94% Cl Gef.: 5,75% Cl

(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

Erwärmt man eine methylalkoholische Lösung des Perchlorats mit wenig Anilin 4—5 Stunden auf dem Wasserbad, so schlägt die Farbe nach orangegelb um.

XX) 2-Tetramethyldiaminodiphenyl-divinylen-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat.

0,3 gr Tetramethyldiaminodiphenylacrolein und 0,4 gr 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat werden in 25 ccm Methanol 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die blaugrüne Kondensationslösung wird dann mit 1—2 ccm gesättigter Natriumperchloratlösung versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Das ausfallende Pulver wird aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert und bildet feine, dunkelviolette Kristalle. Zers. Pkt.: 280/282°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Wenig löslich mit grüner Farbe (No. 19—20) in heißem Methanol und in heißem Chloroform, löslich in heißem Eisessig und in heißem Essigsäureanhydrid. Die Lösung in Pyridin ist zunächst blaugrün, sie wird schnell schmutzig-rotbraun und nach längerer Zeit rot. Konz. Schwefelsäure löst gelborange, beim Verdünnen entfärbt sich die Lösung.

Das Absorptionsmaximum einer Eisessiglösung liegt bei 852 mμ.

5,074 mg Subst. 13,140 mg CO_2 2,590 mg H_2O

$C_{37}H_{35}ON_2\,ClO_4$ Ber.: 71,29% C 5,67% H

Gef.: 70,63% C 5,71% H

(Analyse von Dr. A. Schoeller.)

Durch längeres Erhitzen einer Lösung des Perchlorats in Methanol bei Gegenwart von wenig Anilin auf dem Wasserbad geht die Farbe der Lösung in blauviolett (No. 13—14) über. Das Absorptionsmaximum dieser Lösung liegt bei etwa 590 mμ.

Die verschiedentlich unschönen Analysenresultate dürften sich z. T. aus der Zersetzlichkeit der Substanzen erklären, vielleicht aber auch durch Einlagerung von Lösungsmittel usw. infolge der Anwesenheit der ungesättigten Vinylenketten.

Lebenslauf.

Am 27. April 1913 wurde ich, Hermann Josef Lorenz, als Sohn des Steuersekretärs Kilian Lorenz und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Schüßler, zu Meßkirch (Baden) geboren. Ich bin katholischer Konfession.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich Ostern 1923 in das Realgymnasium zu Bühl (Baden) ein, das ich Ostern 1932 mit dem Reifezeugnis verließ. Von Beginn des S.S. 1932 ab widmete ich mich an der Universität Freiburg i. Br. dem Studium der Chemie, Physik und Geologie. Nachdem ich im Februar 1935 mein erstes Verbandsexamen bestanden hatte, setzte ich mein Studium an der Universität Kiel fort. Hier legte ich im Juni 1936 das zweite Verbandsexamen ab. Im November 1936 begann ich an der Universität Bonn mit vorliegender Dissertation, die ich Ende Juli 1938 abschloß.

Vom April 1937 bis Oktober 1938 war ich als Unterrichts- und Vorlesungsassistent in der Färbereiabteilung der Höheren Fachschule für Textilindustrie in Wuppertal-Barmen tätig.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1938.